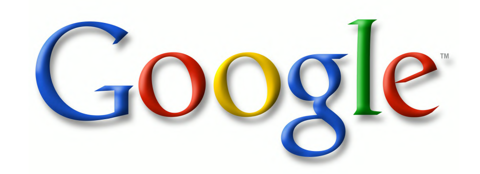
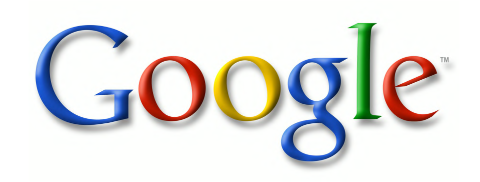
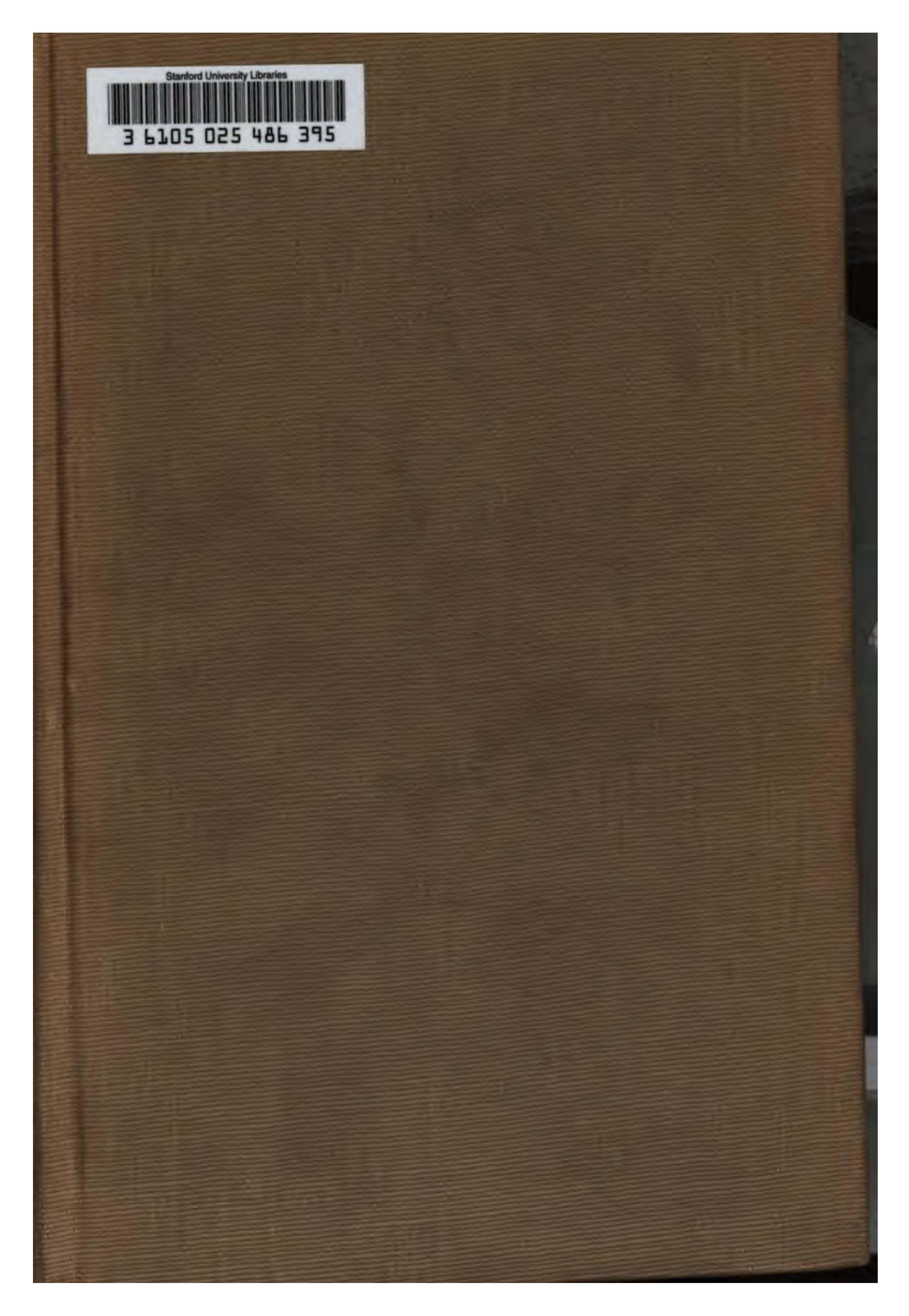





Stanford University Libraries
3 6105 025 486 395



# COURS

# DE CHIMIE

15537. — PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE
9, Rue de Fleurus, 9

# COURS

# DE CHIMIE

PAR

**ARMAND GAUTIER**

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

TOME SECOND

## CHIMIE ORGANIQUE

AVEC 126 GRAVURES DANS LE TEXTE

PARIS
LIBRAIRIE F. SAVY
77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

1887





# TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

# DU TOME DEUXIÈME

## CHIMIE ORGANIQUE

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES. . . . v à xix

**Première Leçon.** — OBJETS DE LA CHIMIE ORGANIQUE ET DE LA CHIMIE BIOLOGIQUE. — PRINCIPES IMMÉDIATS. — ANALYSE IMMÉDIATE. . . 1

Division des principes immédiats en minéraux et organiques. . . . . . . . 2
Distinction de la chimie organique et de la chimie biologique. . . . . . . . 3
Tous les principes immédiats organiques contiennent du carbone. . . . . . . 3

**PRINCIPES D'ANALYSE IMMÉDIATE.** . 4

Emploi des moyens mécaniques.. . . . 6
Cristallisation fractionnée.. . . . . 8
Distillation fractionnée.. . . . . . 9
Séparation des principes immédiats par l'emploi des réactifs.. . . . . . . . . 11
Comment on détermine qu'une substance est une espèce chimique.. . . . . . 12
Un principe immédiat est toujours identique à lui-même, quelle que soit son origine. . . . . . . . . . . . . . 13

**II^e Leçon.** — ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. 14

Petit nombre d'éléments simples qui composent les espèces organiques.. . . . 14
Principes de l'analyse élémentaire.. . . 14

**PRÉLIMINAIRES DE L'ANALYSE.** . . . 14

Détermination de la nature des éléments du corps à analyser.. . . . . . . . . 15
Recherche de l'azote. . . . . . . 16
Recherche du soufre. . . . . . . 4
Recherche du chlore, du brome, de l'iode.. . . . . . . . . . . . . 17
Recherche du phosphore.. . . . . . 17
Recherche des matières minérales.. 18

**DOSAGE DES ÉLÉMENTS.** . . . . . . . 18

A. *Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.* . . . . . . . . . 18
Dessiccation de la matière. . . . . . . 18
Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les matières non azotées 19
Calcul de la composition centésimale. Détermination de la formule. . . . . . 22
B. *Dosage de l'azote.* . . . . . . . . 25
Méthode de Dumas. . . . . . . . . . 25
Comment on passe du volume au poids de l'azote. . . . . . . . . . . . 27

# TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

# DU TOME DEUXIÈME

## CHIMIE ORGANIQUE


TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES. . . . v à xix

**Première Leçon.** — OBJETS DE LA CHIMIE ORGANIQUE ET DE LA CHIMIE BIOLOGIQUE. — PRINCIPES IMMÉDIATS. — ANALYSE IMMÉDIATE. . . 1

Division des principes immédiats en minéraux et organiques. . . . . . . . 2

Distinction de la chimie organique et de la chimie biologique. . . . . . . . 3

Tous les principes immédiats organiques contiennent du carbone. . . . . . . 3

**PRINCIPES D'ANALYSE IMMÉDIATE.** . 4

Emploi des moyens mécaniques. . . . . 6

Cristallisation fractionnée. . . . . . 8

Distillation fractionnée. . . . . . . 9

Séparation des principes immédiats par l'emploi des réactifs. . . . . . . . 11

Comment on détermine qu'une substance est une espèce chimique. . . . . . . 12

Un principe immédiat est toujours identique à lui-même, quelle que soit son origine. . . . . . . . . . . . . 13

**IIe Leçon.** — ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. 14

Petit nombre d'éléments simples qui composent les espèces organiques. . . . . 14

Principes de l'analyse élémentaire. . . . 14

**PRÉLIMINAIRES DE L'ANALYSE.** . . . 14

Détermination de la nature des éléments du corps à analyser. . . . . . . . . 15

Recherche de l'azote. . . . . . . 16

Recherche du soufre. . . . . . . 4

Recherche du chlore, du brome, de l'iode. . . . . . . . . . . . . 17

Recherche du phosphore. . . . . . 17

Recherche des matières minérales. . 18

**DOSAGE DES ÉLÉMENTS.** . . . . . . . 18

A. *Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène*. . . . . . . . . . 18

Dessiccation de la matière. . . . . . . 18

Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les matières non azotées 19

Calcul de la composition centésimale. Détermination de la formule. . . . . . 22

B. *Dosage de l'azote*. . . . . . . . 25

Méthode de Dumas. . . . . . . . . . 25

Comment on passe du volume au poids de l'azote. . . . . . . . . . . . . 27

**IIIe Leçon.** — DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES. — DENSITÉS DE VAPEURS. . . . . . . . . . . 28

Importance de la détermination des poids relatifs des molécules. . . . . . . . 28
Loi des volumes moléculaires. . . . . 30
Relation entre les poids moléculaires et les densités de vapeur.. . . . . . . 32
Proportionnalité des poids moléculaires aux densités de vapeur. . . . . . 35
**MÉTHODES POUR DÉTERMINER LES DENSITÉS DE VAPEUR** . . . . . . 36
Principes généraux. . . . . . . . 36
Méthode de Gay-Lussac. Modification d'Hofmann. . . . . . . . . . 36
Méthode de Dumas. . . . . . . . 37
Méthode de V. et Ch. Meyer.. . . 38
Détermination des poids moléculaires par les considérations d'ordre chimique. . 40
Cas des acides. . . . . . . . . . 40
Cas des bases. . . . . . . . . . 41
Cas des corps neutres. . . . . . . 41

**IVe Leçon.** — LE CARBONE. . . . 42

Le carbone à l'état moléculaire. . . . . 42
Aptitude aux combinaisons du carbone atomique et du carbone combiné. . . 44
L'atome de carbone possède en lui la raison d'être de ses combinaisons.. . . 49

**Ve Leçon.** — ATOMICITÉ DES ÉLÉMENTS. — STRUCTURES MOLÉCULAIRES. — FONCTIONS. — RADICAUX. . 50

Atomicité des éléments. Valence. . . . 50
Structure des molécules. . . . . . . . 52
**FONCTIONS ORGANIQUES.** . . . . . 59
Représentation des fonctions par les schémas moléculaires. . . . . . . . . . 59
Radicaux. . . . . . . . . . . . . . 63

**VIe Leçon.** — CLASSIFICATION DES CORPS ORGANIQUES. — HYDROCARBURES ACYCLIQUES SATURÉS. . . . 64

Divers modes d'associations atomiques. Principes de classification. . . . . . 64
Corps cycliques et corps acycliques. . . 69

## PREMIÈRE PARTIE

## CORPS ACYCLIQUES

### SECTION PREMIÈRE

### Hydrocarbures acycliques

**HYDROCARBURES SATURÉS OU FORMÉNIQUES**. . . . . . . . . . . 72
Protane. . . . . . . . . . . . . . 74
Historique. Préparation. . . . . . 74
Propriétés physiques et chimiques. . 74
Formène monochloré ou chlorure de méthyle.. . . . . . . . . . . . . . 76
Formène trichloré ou chloroforme.. . 78
Historique. Préparation. . . . . . 78
Propriétés . . . . . . . . . . . 79
Caractères de pureté d'un bon chloroforme.. . . . . . . . . . . . . 79
Recherche du chloroforme dans le sang. . . . . . . . . . . . . 80
Iodoforme.. . . . . . . . . . . . . 82
Préparation. Propriétés. . . . . . 82
Deutane ou hydrure d'éthyle. . . . . 83
Préparation. . . . . . . . . . . 83
Propriétés. . . . . . . . . . . . 84
Nitréthane.. . . . . . . . . . . . . 84
Autres composés de la série du méthane. 85

**VIIe Leçon.** — APPENDICE AUX HYDROCARBURES SATURÉS. — PÉTROLES D'AMÉRIQUE. — COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES. . . . . . . . . 86

**PÉTROLES D'AMÉRIQUE**. . . . . . . 86
**RADICAUX ORGANIQUES**. . . . . . . 89
**COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES**. . . 93
Zinc-éthyle. . . . . . . . . . . . . 93
Préparation. Propriétés. . . . . . 93
Stanméthyle et stanéthyle. . . . . . 94
Arsendiméthyle ou cacodyle. . . . . . 95
Historique.. . . . . . . . . . . 95
Préparation. Propriétés. . . . . . 95

**VIIIe Leçon.** — HYDROCARBURES NON SATURÉS.. . . . . . . . . . 97

**HYDROCARBURES DIATOMIQUES OU ÉTHYLÉNIQUES**. . . . . . . . . . 97
Préparation. . . . . . . . . . . . . 97
Propriétés générales.. . . . . . . . . 98

Tableau des hydrocarbures en $C^nH^{2n}$. . . 98
Éthylène. . . . . . . . . . . . . . 99
Préparation. . . . . . . . . . . 99
Propriétés. . . . . . . . . . . . 100
Dérivés par substitution. . . . . . 102
Propylènes. Butylènes. Amylènes. 103

**HYDROCARBURES TÉTRATOMIQUES, HEXA-, OCTO- ET DÉCATOMIQUES**. . 104
Hydrocarbures acétyléniques. . . . . . 104
Acétylène. . . . . . . . . . . . . 105
Formation et préparation. . . . 105
Propriétés. . . . . . . . . . . . 107
Hydrocarbures hexatomiques. . . . . . 108
Hydrocarbures octoatomiques. . . . . . 108
Hydrocarbures décatomiques. . . . . 108

---

**SECTION DEUXIÈME**

**Corps en carbone, hydrogène et oxygène.**

---

**IX<sup>e</sup> Leçon. — LES ALCOOLS EN GÉNÉRAL. — L'ISOMÉRIE**. . . . . . . 109

**LES ALCOOLS EN GÉNÉRAL**. . . . . . 109
Historique. . . . . . . . . . . . 109
Définition des alcools. Fonction alcoolique. 110
Relations entre les alcools et les hydrocarbures. . . . . . . . . . . . 112
Modes de génération des alcools. . . . . 112
Classification des alcools. . . . . . . 114

**ALCOOLS MONOBASIQUES**. . . . . . 115
Alcools saturés. . . . . . . . . . 115
Alcools non saturés. . . . . . . . 118

**L'ISOMÉRIE**. . . . . . . . . . . . 118
Ses variétés; son importance. . . . 118

---

**X<sup>e</sup> Leçon. — ALCOOLS MONATOMIQUES SATURÉS. — ALCOOL VINIQUE**. 125

**ALCOOL VINIQUE OU ÉTHYLIQUE**. . . 126
Préparation. . . . . . . . . . . 126
Propriétés. . . . . . . . . . . . 131
Action de la chaleur. . . . . . . 132
Propriétés chimiques. . . . . . . 132
Alcooscope. . . . . . . . . . . . . 135
Alcoométrie. . . . . . . . . . . . 136
Ébullioscope. . . . . . . . . . . . 137
Liquomètre. . . . . . . . . . . . . 138
Alcools mauvais goût. . . . . . . . . 138

---

**XI<sup>e</sup> Leçon. — LES ÉTHERS. — ÉTHERS ÉTHYLIQUES**. . . . . . . . . . . 139

**ÉTHERS**. . . . . . . . . . . . . . 140
Production des éthers. . . . . . . . . 140
Action de l'eau et des alcalis sur les éthers. 142
Action des acides. . . . . . . . . . 143
Action de l'ammoniaque. . . . . . . . 143
Oxyde d'éthyle. . . . . . . . . . . 143
Historique. Constitution. . . . . . 143
Préparation. . . . . . . . . . . 144
Propriétés. . . . . . . . . . . . 145
Emplois de l'éther. . . . . . . . 146
A. *Éthers haloïdes de l'alcool vinique*. 146
Éther chlorhydrique. . . . . . . . . 147
Propriétés. . . . . . . . . . . . 147
Éther iodhydrique. . . . . . . . . . 147
Préparation. . . . . . . . . . . 147
Propriétés. . . . . . . . . . . . 148
B. *Éthers à oxacides minéraux*. . . . 148
Éther nitrique. . . . . . . . . . . 148
Préparation. . . . . . . . . . . 149
Propriétés. . . . . . . . . . . . 149
Éther nitreux. . . . . . . . . . . . 149
Nitréthane. . . . . . . . . . . . . 149
Éthers sulfuriques. . . . . . . . . . 150
C. *Éthers à acides organiques*. . . . 151
Éther acétique ou acétate d'éthyle. . . 151
Préparation. Propriétés. . . . . . 151

---

**XII<sup>e</sup> Leçon. — DÉRIVÉS DE L'ALCOOL PAR OXYDATION. — ALDÉHYDE; CHLORAL. — ACIDE ACÉTIQUE; ACÉTATES**. . . . . . . . . . . . . 152

**ALDÉHYDE**. . . . . . . . . . . . . 153
Préparation. . . . . . . . . . . 154
Propriétés. . . . . . . . . . . . 155
Isomères et polymères. . . . . . 158
Usages. . . . . . . . . . . . . . 158
Chloral ou aldéhyde trichloré. . . . . 159
Préparation. Propriétés. . . . . . 159
Usages; caractères et dosage. . . . 160

**ACIDE ACÉTIQUE**. . . . . . . . . 160
Historique. . . . . . . . . . . . 160
Formation. . . . . . . . . . . . 161
Préparation. . . . . . . . . . . 161
Propriétés. . . . . . . . . . . . 164
Acides chloracétiques. . . . . . . . 164
Acétates. . . . . . . . . . . . . . 164
*Anhydrides acétiques*. . . . . . . . 167

Acide acétique anhydre. . . . . . . . 168
Anhydride acétochlorhydrique ou chlorure d'acétyle. . . . . . . . . . . . . 168

XIII° Leçon. — SÉRIE HOMOLOGUE DES ALCOOLS SATURÉS EN $C^nH^{2n+2}O$ ET LEURS ÉTHERS. . . . . . . . 170

Alcool méthylique. . . . . . 170
Préparation. . . . . . . 170
Propriétés. . . . . . . 171
Éthers méthyliques. . . . . 172
Alcools propyliques. . . . . . 173
Alcools butyliques. . . . . . 173
Alcools amyliques. . . . . . . . . 173
Distinction des alcools amyliques. . 175
Propriétés. . . . . . . . . 175
Éthers amyliques. . . . . . . . . 176
Alcools heptyliques ou œnanthyliques . 177
Alcools octyliques ou capryliques. . . . 177
Alcool éthalique. . . . . . . . . . 178
Préparation. Propriétés. . . . . . 178
Alcool cérylique ou cérotique. . . . . . 178
Alcool mélissique. . . . . . . . . . 179

XIV° Leçon. — ALDÉHYDES. — ACÉTONES. — ACIDES CORRESPONDANT AUX ALCOOLS MONATOMIQUES SATURÉS. . . . . . . . . 180

ALDÉHYDES. . . . . . . . . . . . 180
Définition. . . . . . . . . . . . 180
Origine. . . . . . . . . . . . . 180
Constitution et propriétés générales. . . 180
Principaux aldéhydes de la série grasse. 183
ACÉTONES OU KÉTONES. . . . . . . 185
Historique. . . . . . . . . . . . 185
Préparation. . . . . . . . . . . 185
Propriétés générales. . . . . . . . 186
Acétone ordinaire ou diméthylkétone. . 187
Préparation. . . . . . . . . . 187
Propriétés. . . . . . . . . . . 188
Action de l'acétone sur l'économie. 
Acétonurie. . . . . . . . . . 188
ACIDES GRAS. . . . . . . . . . . 189
Nomenclature. . . . . . . . . . . 190
État naturel. . . . . . . . . . . 190
Modes de génération des acides gras. . . 191
Tableau des acides gras en $C^nH^{2n}O^2$. . . 192
Propriétés physiques. . . . . . . . . 194
Propriétés chimiques. . . . . . . . 195
Acide formique. . . . . . . . . . . . 195
Origine. . . . . . . . . . . . 196
Préparation. Propriétés. . . . . . 197
Formiates. . . . . . . . . . . 198
Acide propionique. . . . . . . . . 198
Acides butyriques. . . . . . . . . 198
Préparation. Propriétés. . . . . . 199
Acides valérianiques. . . . . . . . 200
Préparation. Propriétés. . . . . 200
Acides caproïques. . . . . . . . . 201
Acide œnanthylique. . . . . . . . . 201
Acide caprylique. . . . . . . . . . 201
Acide pélargonique. . . . . . . . 201
Acide caprique ou rutique. . . . . . . 201
Acide laurique ou laurostéarique. . . . 201
Acide myristique. . . . . . . . . . 201
Acides margarique et palmitique. . . . 202
Préparation. Propriétés. . . . . . 202
Acide stéarique. . . . . . . . . . 202
Préparation. . . . . . . . . . 202
Propriétés. . . . . . . . . . . 203
Savons. . . . . . . . . . . . . . 204
Acide cérotique. . . . . . . . . . 205
Acide mélissique. . . . . . . . . . 205

XV° Leçon. — ALCOOLS MONOBASIQUES NON SATURÉS. — ALCOOL ALLYLIQUE ET MENTHOL. . . . . . 206

ALCOOLS MONOBASIQUES BIVALENTS 206
Alcool allylique. . . . . . . . . . . 206
Historique et préparation. . . . . 207
Propriétés. . . . . . . . . . . 208
Sulfure d'allyl . . . . . . . . . . . 208
Isosulfocyanate d'allyle ou sulfocarbimide allylique. . . . . . . . . . . . 209
Aldéhyde allylique ou acroléine. . . . . 210
Préparation. Propriétés. . . . . . 210
Acide acrylique. . . . . . . . . . . 211
ALCOOLS EN $C^nH^{2n}O$. . . . . . . . . 211
Menthol. . . . . . . . . . . . . 211
Propriétés. . . . . . . . . . . 211
ACIDES $C^nH^{2n-2}O^2$. . . . . . . . 212
Acide acrylique. . . . . . . . . . 212
Acide crotonique. . . . . . . . . . 212
Acide angélique. . . . . . . . . . 212
Acide oléique. . . . . . . . . . . 213

**XVI^e Leçon.** — ALCOOLS POLYBASIQUES. — FONCTIONS MIXTES. — GLYCOLS. . . . . . . . . . . . . 214

Généralités sur les alcools polybasiques. . 214
Classification des alcools polybasiques. . 218

ALCOOLS BIBASIQUES OU GLYCOLS. . 219

Glycol ordinaire ou éthylénique. . . . . 219
Préparation. . . . . . . . . . . 219
Propriétés. . . . . . . . . . . . 220
Éthers du glycol. . . . . . . . . 221
Oxyde d'éthylène . . . . . . . . . 223
Glycols condensés. . . . . . . . . . 224
Glycols propyléniques. . . . . . . . . 225
Glycols butyléniques, amyléniques, etc. . 226

**XVII^e Leçon.** — DÉRIVÉS ACIDES DES GLYCOLS : ACIDES GLYCOLIQUE, LACTIQUE, OXALIQUE, SUCCINIQUE. . 226

I. ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES. 227

Acide glycolique. . . . . . . . . . 228
Acides lactiques. . . . . . . . . . 229
Isomérie des acides lactiques. . . . 229
Préparation des acides lactiques. . . 230
Propriétés comparatives de ces acides. 231
Propriétés comparatives des lactates. 231
Propriétés des acides lactiques. . . 232
Lactates employés en médecine . . 232
Préparation générale des acides homologues de l'acide lactique . . . . . 233

II. ACIDES BIBASIQUES. . . . . . . 233

Tableau des acides bibasiques . . . 234
Acide oxalique . . . . . . . . . . 235
Origine. Préparation. . . . . . . 235
Propriétés . . . . . . . . . . 236
Oxalates. . . . . . . . . . . 236
Acide succinique . . . . . . . . . 238
Origine. Préparation. . . . . . . 238
Propriétés. . . . . . . . . . 238
Succinates. . . . . . . . . . 239
Acide isosuccinique. . . . . . . . 239

**XVIII^e Leçon.** — PRINCIPES GRAS. — GLYCÉRINE ET SES ÉTHERS. — CORPS GRAS. — ACIDE MALIQUE. . 239

GLYCÉRINE . . . . . . . . . . . 242

Historique . . . . . . . . . . 242
Préparation. Propriétés. . . . . . 242

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE. . . . . . . 245

A. *Éthers à acides minéraux* . . . . 245
Chlorhydrines, bromhydrines, etc. . . 246
Épichlorhydrine. . . . . . . . . . 247
Nitroglycérines . . . . . . . . . . 247
Acide glycérophosphorique . . . . . . 248

B. *Éthers mixtes et acides gras*. . . 249
Triacétine . . . . . . . . . . . . 251
Tributyrine. . . . . . . . . . . . 251
Trivalérine. . . . . . . . . . . . 251
Monostéarine. . . . . . . . . . . 251
Distéarine . . . . . . . . . . . 251
Tristéarine. . . . . . . . . . . . 251
Trimargarine ou tripalmitine . . . . . 251
Trimyristine . . . . . . . . . . . 251
Trilaurine . . . . . . . . . . . . 251
Triarachine. . . . . . . . . . . . 251
Trioléine. . . . . . . . . . . . 251

C. *Corps gras naturels*. . . . . . . 252
Huiles et graisses végétales. . . . . 254
Graisses animales . . . . . . . . . 255

ACIDES DÉRIVÉS DES ALCOOLS TRIBASIQUES. . . . . . . . . . . . 256

Acide malique . . . . . . . . . . . 256
Préparation . . . . . . . . . . 256
Propriétés . . . . . . . . . . . 257

**XIX^e Leçon.** — ALCOOL TÉTRABASIQUE ET SES DÉRIVÉS : ÉRYTHRITE ; ACIDES TARTRIQUES ; ACIDE CITRIQUE. . . . . . . . . . . . 257

ÉRYTHRITE . . . . . . . . . . . . 257

Préparation. . . . . . . . . . . 258
Propriétés et réactions. . . . . . 258

ACIDES DÉRIVÉS DES ALCOOLS TÉTRABASIQUES. . . . . . . . . . . . 258

*Acides tartriques*. . . . . . . . . . 258
Historique ; origine. . . . . . . . 260
Propriétés générales. . . . . . . 260
Acide tartrique droit. . . . . . . . . 262
Préparation. . . . . . . . . . . 262
Propriétés . . . . . . . . . . . 263
Tartrates droits. . . . . . . . . 264
Émétiques . . . . . . . . . . . 265
Recherche toxicologique de l'émétique. . . . . . . . . . . . 266
Acide tartrique gauche. . . . . . . . 266
Acide racémique ou paratartrique . . . 267
Acide tartrique inactif ou mésotartrique. 267

Acide citrique . . . . . . . . . . . 268
Origine. Préparation. . . . . . . 268
Propriétés . . . . . . . . . . . 268
Citrates . . . . . . . . . . . . 270

---

**XX<sup></sup>e Leçon.** — ALCOOLS PENTABASIQUES ET HEXABASIQUES : MANNITE, DULCITE, SORBITE. — GLUCOSES. . 271

**ALCOOLS PENTABASIQUES** . . . . . . 271

Pinite et Quercite. . . . . . . . . . 271

**ALCOOLS HEXABASIQUES ET HYDRATES DE CARBONE** . . . . . . . . . . . 272

Classification . . . . . . . . . . . . 273
Propriétés générales des hydrates de carbone. . . . . . . . . . . . . 274
Mannite . . . . . . . . . . . . . 276
Origine. Propriétés. . . . . . . . 276
Éthers de la mannite. . . . . . . 277
Dulcite ou mélampyrite . . . . . . . 278
Isodulcite ou rhamnodulcite . . . . . 278
Sorbite . . . . . . . . . . . . . 278
Glucose ordinaire ou dextrose. . . . . 280
Origine. Préparation. . . . . . . 280
Propriétés . . . . . . . . . . 281
Action des ferments. . . . . . . 283
Éthers du glucose. . . . . . . . 283
Dosage du glucose. . . . . . . . 284
Lévulose. . . . . . . . . . . . . 285
Mannitose ou glucose inactif. . . . . . 286
Galactose. . . . . . . . . . . . . 286
Eucalyne ; sorbine. . . . . . . . . . 286
Inosite. . . . . . . . . . . . . . 286
Dambose ; Bornésite ; Matésite. . . . . 287

---

**XXI<sup></sup>e Leçon.** — SACCHARIDES. . . 288

Saccharose ou sucre de canne. . . . . 288
Extraction de la canne. . . . . . 289
Extraction de la betterave . . . . 291
Raffinage. . . . . . . . . . . . 291
Sucre candi. . . . . . . . . . . 293
Propriétés de la saccharose. . . . 293
Dosage du sucre de canne . . . . 294
Lactose ou lactine. . . . . . . . . . 296
Préparation. Propriétés. . . . . . 296
Maltose . . . . . . . . . . . . . 296
Historique . . . . . . . . . . . 296
Préparation. Propriétés. . . . . . 297
Mélitose . . . . . . . . . . . . . 297
Tréhalose ou mycose. . . . . . . . . 297
Mélézitose . . . . . . . . . . . . . 298

---

**XXII<sup></sup>e Leçon.** — AMYLOSES. — DEXTRINES. — GLYCOGÈNES. — GOMMES. 298

Amidons. . . . . . . . . . . . . . 299
Extraction . . . . . . . . . . . 300
Propriétés physiques. . . . . . . 301
Propriétés chimiques. . . . . . . 302
Usages de l'amidon . . . . . . . 304
Paramylon. . . . . . . . . . . . . 304
Inuline. . . . . . . . . . . . . . 304
Lichenine . . . . . . . . . . . . . 305
Bassorine ; Mucilagéine. . . . . . . . 305
Dextrines . . . . . . . . . . . . . 306
Glycogène . . . . . . . . . . . . . 308
Origine . . . . . . . . . . . . 308
Préparation. Propriétés. . . . . . 308
Gommes solubles . . . . . . . . . . 309
Arabine . . . . . . . . . . . . . 309
Pectine . . . . . . . . . . . . . 309

---

**XXIII<sup></sup>e Leçon** — CELLULOSES ET CONGÉNÈRES. — ACIDES DÉRIVÉS DES HYDRATES DE CARBONE. . . . 310

Cellulose. . . . . . . . . . . . . 311
Propriétés . . . . . . . . . . . 311
Éthers cellulosiques . . . . . . . 313
Épidermose. — Vasculose. — Ligneux. 314
Tunicine. . . . . . . . . . . . . 315
Chitine . . . . . . . . . . . . . 316

**ACIDES DÉRIVÉS DES HYDRATES DE CARBONE**. . . . . . . . . . . . 316

Acide gluconique . . . . . . . . . . 316
Acide dextronique. . . . . . . . . . 317
Acide lactonique . . . . . . . . . . 317
Acide saccharique . . . . . . . . . . 317
Acide mucique . . . . . . . . . . . 317

---

## SECTION TROISIÈME

**Corps en carbone, hydrogène, oxygène et azote.**

---

**XXIV<sup></sup>e Leçon.** — CORPS AZOTÉS. ORIGINES ; SYNTHÈSES ; CLASSIFICATION. — AMINES . . . . . . . . 318

Origine de l'azote des tissus vivants . . 318
Méthodes de synthèse des corps organiques azotés. . . . . . . . . . 319
**COMPOSÉS NITRÉS ACYCLIQUES** . . . 327
**COMPOSÉS NITROSÉS ACYCLIQUES**. . 328
Amines proprement dites. . . . . . . 334
**AMINES**. . . . . . . . . . . . . . 328
Historique . . . . . . . . . . . . . 328
Préparation et classification. . . . . . 329
A. *Monamines proprement dites*. . . 333
Éthylamine. . . . . . . . . . . . . 335
Triméthylamine. . . . . . . . . . . 335
Névrine . . . . . . . . . . . . . . 335
Lécithine. . . . . . . . . . . . . . 337
B. *Amines-Acides*. . . . . . . . . . 338
Glycocolle . . . . . . . . . . . . . 338
Sarcosine . . . . . . . . . . . . . 339
Acide hippurique . . . . . . . . . . 339
Alanine . . . . . . . . . . . . . . 339
Leucine . . . . . . . . . . . . . . 340
C. *Amines biacides et alcalamides*. . 341
Acide aspartique . . . . . . . . . . 341
Asparagine. . . . . . . . . . . . . 341
Acide glutamique. . . . . . . . . . 342
Taurine . . . . . . . . . . . . . . 342
Préparation. Propriétés. . . . . . 343
D. *Polyamines*. . . . . . . . . . . 344
Éthylène-diamine. . . . . . . . . . 344

**XXV^e Leçon.** — LES AMIDES. . 345

Classification . . . . . . . . . . . 347
A. *Monamides* . . . . . . . . . . . 348
Formiamide . . . . . . . . . . . . 349
Acétamide . . . . . . . . . . . . . 350
B. *Amides des acides bibasiques*. . 350
Oxamide. . . . . . . . . . . . . . 351
Acide oxamique. . . . . . . . . . . 351
Acide carbamique. . . . . . . . . . 351
Urée ou carbamide . . . . . . . . . 352
Historique . . . . . . . . . . . 352
Origine . . . . . . . . . . . . . 352
Extraction de l'urine. . . . . . . 353
Urée artificielle. . . . . . . . . 353
Propriétés de l'urée. . . . . . . 354
Dosage dans les urines . . . . . 356
C. *Aminurées ou urées composées à radicaux alcooliques*. . . . . . . 359
D. *Amidurées ou urées composées à radicaux acides : uréides*. . . . . 360

**XXVI^e Leçon.** — NITRILES. — CARBYLAMINES. — IMIDES. . . . 361

**NITRILES** . . . . . . . . . . . . . 361
Définition . . . . . . . . . . . . 361
A. *Nitriles à un atome d'azote*. . . . 362
Cyanéthines ; cyaméthine. . . . . . 363
Acétonitrile. . . . . . . . . . . . . 363
Propionitrile . . . . . . . . . . . . 364
Valéronitrile . . . . . . . . . . . . 364
B. *Nitriles à deux atomes d'azote* . . 364
C. *Dérivés métalliques du formonitrile*. 365
Cyanures métalliques proprement dits. . 365
Cyanure de potassium . . . . . . 365
Cyanure de mercure. . . . . . . 366
Ferrocyanures et ferricyanures. . . . . 366
**CARBYLAMINES**. . . . . . . . . . . 368
**IMIDES ET PSEUDOCYANATES**. . . . 370
Carbimide et acide cyanurique . . . . 371
Pseudocyanates. . . . . . . . . . . 371
Sulfocarbimides. . . . . . . . . . . 372

## DEUXIÈME PARTIE

## CORPS CYCLIQUES

Corps cycliques. . . . . . . . . . . 374
Division des corps cycliques en trois sous-groupes ou *séries*. . . . . . . 376

### I

### SÉRIE AROMATIQUE PROPREMENT DITE

#### SECTION PREMIÈRE

#### Hydrocarbures cycliques.

**XXVII^e Leçon.** — SÉRIE AROMATIQUE : ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CORPS. — LA BENZINE NOYAU DES CORPS AROMATIQUES : SA CONSTITUTION ; SES DÉRIVÉS. . . . 377

Action de la chaleur sur les corps organiques. . . . . . . . . . . . . 377
Importance du noyau benzénique dans les corps aromatiques . . . . . . . 380
**LA BENZINE**. . . . . . . . . . . 382
Purification. . . . . . . . . . . 384

Origine . . . . . . . . . . . . . 384
Propriétés . . . . . . . . . . . . 384
Comparaison de la benzine et de l'hexane. 389
Constitution de la benzine. . . . . . . 390
Usages. . . . . . . . . . . . . . . 392

**XXVIII<sup>e</sup> Leçon.** — HOMOLOGUES DE LA BENZINE. — ISOMÉRIES DITES *de position*. . . . . . . . . . . 394

Principaux homologues de la benzine. . 394
Toluène . . . . . . . . . . . . . . 395
Propriétés . . . . . . . . . . . . 396

**ISOMÉRIE DE POSITION DES DÉRIVÉS AROMATIQUES.** . . . . . . . . . . 399

Trois séries de dérivés bisubstitués. . . 399
Règles pour classer les corps bisubstitués dans l'une des trois séries. . . 401
Règles pour prévoir la formation des corps ortho-, méta-, para-substitués. 404
Isoméries des produits de triples, quadruples, etc., substitutions. . . . . 405

**XXIX<sup>e</sup> Leçon.** — HOMOLOGUES DE LA BENZINE (SUITE). — DÉNOMBREMENT DES CHAINES LATÉRALES. . . 409

*Xylènes et autres méthylbenzines* . . 409
Orthodiméthylbenzine . . . . . . 410
Métadiméthylbenzine. . . . . . . 410
Paradiméthylbenzine. . . . . . . 410
Triméthylbenzine . . . . . . . . . . 410
Tétra-, penta-, hexaméthylbenzines. . . 411
*Éthyl- et propylbenzines* . . . . . . 411
Éthylbenzine. . . . . . . . . . . . 411
Isopropylbenzines et cumènes . . . . 411
Méthylpropylbenzines . . . . . . . . 411

**DÉTERMINATION DES CHAINES LATÉRALES DES DÉRIVÉS BENZÉNIQUES.** 412

**XXX<sup>e</sup> Leçon.** — HYDROCARBURES EN $C^nH^{2n-8}$; $C^nH^{2n-10}$; $C^nH^{2n-12}$. STYROLÈNE; STILBÈNE; DIPHÉNYL- ET TRIPHÉNYLMÉTHANE; DIPHÉNYLE; NAPHTALINE; FLUORÈNE, ANTHRACÈNE; CHRYSÈNE . . . . . 414

Tableau des hydrocarbures aromatiques en $C^nH^{2n-8}$; $C^nH^{2n-10}$ etc. . . . . . 414
*Styrolène* . . . . . . . . . . . . . 416
Diphényléthanes, triphénylméthane . . 417
Diphényle, dicrésyle, dixylyle. . . . . 418
*Naphtaline* . . . . . . . . . . . . 419
Acénaphtène . . . . . . . . . . . . 422
Fluorène et diphénylène-méthane . . . 423
*Anthracène et ses isomères* . . . . . 423
Chrysène. . . . . . . . . . . . . . 426

## SECTION DEUXIÈME

### Corps en carbone, hydrogène et oxygène

**XXXI<sup>e</sup> Leçon.** — FONCTION PHÉNOLIQUE. — PHÉNOLS MONOVALENTS : PHÉNOL; CRÉSYLOLS; THYMOL; NAPHTYLOLS; ANTHROLS. — CRÉOSOTE. — ACIDE PICRIQUE . . . . . 427

Caractères de la fonction phénolique. . 427
Préparation des phénols . . . . . . . 428
Propriétés générales. . . . . . . . . 429
Classification . . . . . . . . . . . . 431
Tableau des phénols monovalents, bivalents, hexavalents. . . . . . . . . 431

**PHÉNOLS BENZÉNIQUES MONOVALENTS.** . . . . . . . . . . . . 433

Phénol ordinaire . . . . . . . . . . 433
Préparation. Propriétés. . . . . . 434
Réactions caractéristiques. . . . . 436
Usages. . . . . . . . . . . . . . 437
Acide picrique . . . . . . . . . . . 438
Crésylol . . . . . . . . . . . . . . 440
Créosote. . . . . . . . . . . . . . 440
Thymol et ses dérivés . . . . . . . . 441
Thymol . . . . . . . . . . . . . 441
Carvacrol. . . . . . . . . . . . . 442
Carvol. . . . . . . . . . . . . . 442

**PHÉNOLS NAPHTYLÉNIQUES; ANTHRACÉNIQUES, ETC.** . . . . . . . . . . 442

Naphtylols . . . . . . . . . . . . . 442
Anthrol et anthranol. . . . . . . . . 443

**XXXII^e Leçon.** — PHÉNOLS BIVALENTS. — PYROCATÉCHINE ; RÉSORCINE ; HYDROQUINONE ; ORCINE ; DIOXYNAPHTALINE ET DIOXANTHRACÈNE. — FLUORESCÉINE ; ÉOSINE. . . . . . . . . . 443

**DIPHÉNOLS BENZÉNIQUES** . . . . . 445

Pyrocatéchine. . . . . . . . . . . 445
Résorcine . . . . . . . . . . . . . 446
Hydroquinone . . . . . . . . . . . 447
Orcine et ses dérivés tinctoriaux. . . . 448
Orceine; orseille . . . . . . . . 448
Homopyrocatéchine; Méthylorcine. . . 449

**DIPHÉNOLS NAPHTYLÉNIQUES, ANTHRACÉNIQUES, ETC.** . . . . . . . . . 449

Diphénols naphtyléniques. . . . . . . 449
Diphénols anthracéniques. . . . . . . 450

**XXXIII^e Leçon.** — PHÉNOLS TRIVALENTS ; PYROGALLOL ; PHLOROGLUCINES ; TRIPHÉNOLMÉTHANE. — AURINE ; ACIDE ROSOLIQUE. — TRIOXYNAPHTALINE. . . . . . . . . 450

Pyrogallol . . . . . . . . . . . . . 451
Phloroglucine. . . . . . . . . . . . 452
Œnoglucine et résoglucine; querciglucine ; isophloroglucines. . . . 453
Trioxynaphtaline . . . . . . . . . . 453
Triphénolméthane ; crésylol-diphénolméthane; aurine, acide rosolique . . . 453
Aurine . . . . . . . . . . . 454
Acide rosolique . . . . . . . . 455
Hexaoxybenzine. . . . . . . . . . . 455

**XXXIV^e Leçon.** — GÉNÉRALITÉS SUR LES QUINONES. — QUINONE ; NAPHTOQUINONES ; ANTHRAQUINONES. — ALIZARINE ET SES DÉRIVÉS. . . . . . . . . . . . . 456

**LES QUINONES**. . . . . . . . . . 456

Constitution. . . . . . . . . . . . 456
Propriétés générales. . . . . . . . 457
Production.. . . . . . . . . . . . 458
Principales quinones connues . . . . . 458
*Quinone ordinaire* . . . . . . . . . 459
Propriétés . . . . . . . . . . . 459
Tétraoxyquinone et acide rhodizonique. 460
Naphtoquinone . . . . . . . . . . 461
Anthraquinone . . . . . . . . . . 461
Préparation. . . . . . . . . . . 462
Propriétés . . . . . . . . . . . 463
Oxyanthraquinones . . . . . . . . . 463
Alizarine. . . . . . . . . . . . . 464
Propriétés . . . . . . . . . . . 465
Purpurine; Acide rufigallique. . . . . 466

**XXXV^e Leçon.** — ALCOOLS BENZYLIQUE, CINNAMIQUE, CHOLESTÉRIQUE, ETC. — ALCOOLS-PHÉNOLS : SALICINE ET ALCOOL SALIGÉNIQUE. 467

**ALCOOLS AROMATIQUES**. . . . . . . 467

Tableau des alcools aromatiques. . . . 468
Méthode de production de ces alcools.. . 469
Alcool benzylique . . . . . . . . . . 469
Alcool phényléthylique. . . . . . . . 470
Alcool cinnamique. . . . . . . . . . 470
Alcool cholestérique ou cholestérine . . 471
Alcools aromatiques bi- et tribasiques. . 472

**ALCOOLS-PHÉNOLS**. . . . . . . . . 472

Salicine et saligénine. . . . . . . . . 473

**XXXVI^e Leçon.** — ALDÉHYDES ET ACÉTONES : ESSENCE D'AMANDE AMÈRE ; ALDÉHYDE SALICYLIQUE. — COUMARINE, CONIFÉRINE, VANILLINE, — BENZOPHÉNONE. . . . . . 474

**ALDÉHYDES AROMATIQUES** . . . . . 474

Origine et production . . . . . . . . 475
Propriétés générales. . . . . . . . . 475
Liste des principaux aldéhydes. . . . 477
Essence d'amande amère ou aldéhyde benzoïque . . . . . . . . . . . 477
Amygdaline. . . . . . . . . . . . . 477
Aldéhyde salicylique . . . . . . . . . 480
Préparation, propriétés. . . . . . 481
Coumarine . . . . . . . . . . . . . 481
Aldéhyde protocatéchique et vanilline. . 482

**ACÉTONES AROMATIQUES** . . . . . . 483

Tableaux des principales acétones . . . 484
Benzophénone ou diphénylkétone.. . . 485
Acétophénone ou méthylphénylkétone. . 485

Acide citrique . . . . . . . . . . . 268
Origine. Préparation . . . . . . . 268
Propriétés . . . . . . . . . . . 268
Citrates . . . . . . . . . . . . 270

**XX^e Leçon.** — ALCOOLS PENTABASIQUES ET HEXABASIQUES : MANNITE, DULCITE, SORBITE. — GLUCOSES. . 271

**ALCOOLS PENTABASIQUES** . . . . . . 271

Pinite et Quercite . . . . . . . . . . 271

**ALCOOLS HEXABASIQUES ET HYDRATES DE CARBONE** . . . . . . . . . . 272

Classification . . . . . . . . . . . 273
Propriétés générales des hydrates de carbone . . . . . . . . . . . . . 274
Mannite . . . . . . . . . . . . . 276
Origine. Propriétés . . . . . . . . 276
Éthers de la mannite . . . . . . . 277
Dulcite ou mélampyrite . . . . . . . 278
Isodulcite ou rhamnodulcite . . . . . 278
Sorbite . . . . . . . . . . . . . 278
Glucose ordinaire ou dextrose . . . . . 280
Origine. Préparation . . . . . . . 280
Propriétés . . . . . . . . . . . 281
Action des ferments . . . . . . . 283
Éthers du glucose . . . . . . . . 283
Dosage du glucose . . . . . . . . 284
Lévulose . . . . . . . . . . . . . 285
Mannitose ou glucose inactif . . . . . 286
Galactose . . . . . . . . . . . . 286
Eucalyne ; sorbine . . . . . . . . . 286
Inosite . . . . . . . . . . . . . . 286
Dambose ; Bornésite ; Matésite . . . . . 287

**XXI^e Leçon.** — SACCHARIDES . . . 288

Saccharose ou sucre de canne . . . . . 288
Extraction de la canne . . . . . . 289
Extraction de la betterave . . . . 291
Raffinage . . . . . . . . . . . . 291
Sucre candi . . . . . . . . . . . 293
Propriétés de la saccharose . . . . 293
Dosage du sucre de canne . . . . 294
Lactose ou lactine . . . . . . . . . . 296
Préparation. Propriétés . . . . . . 296
Maltose . . . . . . . . . . . . . . 296
Historique . . . . . . . . . . . 296
Préparation. Propriétés . . . . . . 297
Mélitose . . . . . . . . . . . . . 297
Tréhalose ou mycose . . . . . . . . . 297
Mélézitose . . . . . . . . . . . . . 298

**XXII^e Leçon.** — AMYLOSES. — DEXTRINES. — GLYCOGÈNES. — GOMMES. 298

Amidons . . . . . . . . . . . . . . 299
Extraction . . . . . . . . . . . 300
Propriétés physiques . . . . . . . 301
Propriétés chimiques . . . . . . . 302
Usages de l'amidon . . . . . . . 304
Paramylon . . . . . . . . . . . . . 304
Inuline . . . . . . . . . . . . . . 304
Lichénine . . . . . . . . . . . . . 305
Bassorine ; Mucilagine . . . . . . . . 305
Dextrines . . . . . . . . . . . . . 306
Glycogène . . . . . . . . . . . . . 308
Origine . . . . . . . . . . . . 308
Préparation. Propriétés . . . . . . 308
Gommes solubles . . . . . . . . . . 309
Arabine . . . . . . . . . . . . . 309
Pectine . . . . . . . . . . . . . . 309

**XXIII^e Leçon** — CELLULOSES ET CONGÉNÈRES. — ACIDES DÉRIVÉS DES HYDRATES DE CARBONE . . . . 310

Cellulose . . . . . . . . . . . . . 311
Propriétés . . . . . . . . . . . 311
Éthers cellulosiques . . . . . . . 313
Épidermose. — Vasculose. — Ligneux . 314
Tunicine . . . . . . . . . . . . . 315
Chitine . . . . . . . . . . . . . . 316

**ACIDES DÉRIVÉS DES HYDRATES DE CARBONE** . . . . . . . . . . . . 316

Acide gluconique . . . . . . . . . . 316
Acide dextronique . . . . . . . . . 317
Acide lactonique . . . . . . . . . . 317
Acide saccharique . . . . . . . . . 317
Acide mucique . . . . . . . . . . . 317

**SECTION TROISIÈME**

**Corps en carbone, hydrogène, oxygène et azote.**

**XXIV^e Leçon.** — CORPS AZOTÉS. ORIGINES ; SYNTHÈSES ; CLASSIFICATION. — AMINES . . . . . . . . 318

Origine de l'azote des tissus vivants . . 318
Méthodes de synthèse des corps organiques azotés. . . . . . . . . . 319
**COMPOSÉS NITRÉS ACYCLIQUES** . . . 327
**COMPOSÉS NITROSÉS ACYCLIQUES**. . 328
Amines proprement dites. . . . . . 334
**AMINES**. . . . . . . . . . . . . 328
Historique . . . . . . . . . . . . 328
Préparation et classification. . . . . 329
A. *Monamines proprement dites*. . . 333
Éthylamine. . . . . . . . . . . . 335
Triméthylamine. . . . . . . . . . 335
Névrine . . . . . . . . . . . . . 335
Lécithine. . . . . . . . . . . . . 337
B. *Amines-Acides*. . . . . . . . . 338
Glycocolle . . . . . . . . . . . . 338
Sarcosine . . . . . . . . . . . . 339
Acide hippurique . . . . . . . . . 339
Alanine . . . . . . . . . . . . . 339
Leucine . . . . . . . . . . . . . 340
C. *Amines biacides et alcalamides*. . 341
Acide aspartique . . . . . . . . . 341
Asparagine. . . . . . . . . . . . 341
Acide glutamique. . . . . . . . . 342
Taurine . . . . . . . . . . . . . 342
Préparation. Propriétés. . . . . . 343
D. *Polyamines*. . . . . . . . . . 344
Éthylène-diamine. . . . . . . . . 344

---

**XXV^e Leçon.** — LES AMIDES. . 345

Classification . . . . . . . . . . 347
A. *Monamides* . . . . . . . . . . 348
Formiamide . . . . . . . . . . . 349
Acétamide . . . . . . . . . . . . 350
B. *Amides des acides bibasiques*. . 350
Oxamide. . . . . . . . . . . . . 351
Acide oxamique . . . . . . . . . 351
Acide carbamique. . . . . . . . . 351
Urée ou carbamide . . . . . . . . 352
Historique . . . . . . . . . . . 352
Origine . . . . . . . . . . . . 352
Extraction de l'urine. . . . . . . 353
Urée artificielle. . . . . . . . . 353
Propriétés de l'urée. . . . . . . 354
Dosage dans les urines . . . . . 356
C. *Aminurées ou urées composées à radicaux alcooliques*. . . . . . . 359
D. *Amidurées ou urées composées à radicaux acides : uréides*. . . . . 360

---

**XXVI^e Leçon.** — NITRILES. — CARBYLAMINES. — **IMIDES**. . . . 361

**NITRILES** . . . . . . . . . . . . 361
Définition . . . . . . . . . . . 361
A. *Nitriles à un atome d'azote*. . . . 362
Cyanéthines ; cyaméthine. . . . . . 363
Acétonitrile. . . . . . . . . . . . 363
Propionitrile . . . . . . . . . . . 364
Valéronitrile . . . . . . . . . . . 364
B. *Nitriles à deux atomes d'azote* . . 364
C. *Dérivés métalliques du formonitrile*. 365
Cyanures métalliques proprement dits. . 365
Cyanure de potassium . . . . . . 365
Cyanure de mercure. . . . . . . 366
Ferrocyanures et ferricyanures.. . . . 366
**CARBYLAMINES**. . . . . . . . . . 368
**IMIDES ET PSEUDOCYANATES**. . . . 370
Carbimide et acide cyanurique . . . . 371
Pseudocyanates. . . . . . . . . . . 371
Sulfocarbimides. . . . . . . . . . . 372

---

DEUXIÈME PARTIE

**CORPS CYCLIQUES**

Corps cycliques. . . . . . . . . . . 374
Division des corps cycliques en trois sous-groupes ou *séries*. . . . . . . 376

---

I

**SÉRIE AROMATIQUE PROPREMENT DITE**

**SECTION PREMIÈRE**

**Hydrocarbures cycliques.**

---

**XXVII^e Leçon.** — SÉRIE AROMATIQUE : ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CORPS. — LA BENZINE NOYAU DES CORPS AROMATIQUES : SA CONSTITUTION ; SES DÉRIVÉS. . . . . 377

Action de la chaleur sur les corps organiques. . . . . . . . . . . . . 377
Importance du noyau benzénique dans les corps aromatiques . . . . . . . 380
**LA BENZINE**. . . . . . . . . . . . 382
Purification. . . . . . . . . . . 384

Origine . . . . . . . . . . . . 384
Propriétés . . . . . . . . . . . 384
Comparaison de la benzine et de l'hexane. 389
Constitution de la benzine. . . . . . . 390
Usages. . . . . . . . . . . . . . . 392

**XXVIII$^e$ Leçon.** — HOMOLOGUES DE LA BENZINE. — ISOMÉRIES DITES *de position*. . . . . . . . . . 394

Principaux homologues de la benzine. . 394
Toluène . . . . . . . . . . . . . 395
Propriétés . . . . . . . . . . . 396

**ISOMÉRIE DE POSITION DES DÉRIVÉS AROMATIQUES.** . . . . . . . . . . 399

Trois séries de dérivés bisubstitués. . . 399
Règles pour classer les corps bisubstitués dans l'une des trois séries. . . 401
Règles pour prévoir la formation des corps ortho-, méta-, para-substitués. 404
Isoméries des produits de triples, quadruples, etc., substitutions. . . . . 405

**XXIX$^e$ Leçon.** — HOMOLOGUES DE LA BENZINE (SUITE). — DÉNOMBREMENT DES CHAINES LATÉRALES. . . 409

*Xylènes et autres méthylbenzines* . . 409
Orthodiméthylbenzine . . . . . . 410
Métadiméthylbenzine. . . . . . . 410
Paradiméthylbenzine. . . . . . . 410
Triméthylbenzine . . . . . . . . . . 410
Tétra-, penta-, hexaméthylbenzines. . . 411
*Éthyl- et propylbenzines* . . . . . 411
Éthylbenzine. . . . . . . . . . . . 411
Isopropylbenzines et cumènes . . . . 411
Méthylpropylbenzines . . . . . . . . 411

**DÉTERMINATION DES CHAINES LATÉRALES DES DÉRIVÉS BENZÉNIQUES.** 412

**XXX$^e$ Leçon.** — HYDROCARBURES EN $C^nH^{2n-8}$; $C^nH^{2n-10}$; $C^nH^{2n-12}$. STYROLÈNE; STILBÈNE; DIPHÉNYLET TRIPHÉNYLMÉTHANE; DIPHÉNYLE; NAPHTALINE; FLUORÈNE, ANTHRACÈNE; CHRYSÈNE . . . . . 414

Tableau des hydrocarbures aromatiques en $C^nH^{2n-8}$; $C^nH^{2n-10}$ etc. . . . . . 414
*Styrolène* . . . . . . . . . . . . . 416
Diphényléthanes, triphénylméthane . . 417
Diphényle, dicrésyle, dixylyle. . . . . 418
*Naphtaline* . . . . . . . . . . . . 419
Acénaphtène . . . . . . . . . . . . 422
Fluorène et diphénylène-méthane . . . 423
*Anthracène et ses isomères* . . . . . 423
Chrysène. . . . . . . . . . . . . . 426

## SECTION DEUXIÈME

### Corps en carbone, hydrogène et oxygène

**XXXI$^e$ Leçon.** — FONCTION PHÉNOLIQUE. — PHÉNOLS MONOVALENTS : PHÉNOL; CRÉSYLOLS; THYMOL; NAPHTYLOLS; ANTHROLS. — CRÉOSOTE. — ACIDE PICRIQUE . . . . . 427

Caractères de la fonction phénolique. . 427
Préparation des phénols . . . . . . . 428
Propriétés générales. . . . . . . . . 429
Classification . . . . . . . . . . . . 431
Tableau des phénols monovalents, bivalents, hexavalents. . . . . . . . . 431

**PHÉNOLS BENZÉNIQUES MONOVALENTS.** . . . . . . . . . . . . 433

Phénol ordinaire . . . . . . . . . . 433
Préparation. Propriétés. . . . . . 434
Réactions caractéristiques. . . . . 436
Usages. . . . . . . . . . . . . . 437
Acide picrique . . . . . . . . . . . 438
Crésylol . . . . . . . . . . . . . . 440
Créosote. . . . . . . . . . . . . . 440
Thymol et ses dérivés . . . . . . . . 441
Thymol . . . . . . . . . . . . . 441
Carvacrol. . . . . . . . . . . . 442
Carvol. . . . . . . . . . . . . . 442

**PHÉNOLS NAPHTYLÉNIQUES; ANTHRACÉNIQUES, ETC.** . . . . . . . . . 442

Naphtylols . . . . . . . . . . . . . 442
Anthrol et anthranol. . . . . . . . . 443

**XXXII^e Leçon.** — PHÉNOLS BIVALENTS. — PYROCATÉCHINE ; RÉSORCINE ; HYDROQUINONE ; ORCINE ; DIOXYNAPHTALINE ET DIOXANTHRACÈNE. — FLUORESCÉINE ; ÉOSINE. . . . . . . . . . 443

**DIPHÉNOLS BENZÉNIQUES.** . . . . . 445

Pyrocatéchine. . . . . . . . . . . . 445
Résorcine . . . . . . . . . . . . . 446
Hydroquinone . . . . . . . . . . . 447
Orcine et ses dérivés tinctoriaux. . . . 448
Orceine; orseille . . . . . . . . 448
Homopyrocatéchine; Méthylorcine. . . 449

**DIPHÉNOLS NAPHTYLÉNIQUES, ANTHRACÉNIQUES, ETC.** . . . . . . . . . . 449

Diphénols naphtyléniques. . . . . . . 449
Diphénols anthracéniques. . . . . . . 450

**XXXIII^e Leçon.** — PHÉNOLS TRIVALENTS : PYROGALLOL ; PHLOROGLUCINES ; TRIPHÉNOLMÉTHANE. — AURINE ; ACIDE ROSOLIQUE. — TRIOXYNAPHTALINE. . . . . . . . . . 450

Pyrogallol . . . . . . . . . . . . . 451
Phloroglucine. . . . . . . . . . . . 452
Œnoglucine et résoglucine; quercíglucine ; isophloroglucines. . . . 453
Trioxynaphtaline . . . . . . . . . . 453
Triphénolméthane ; crésylol-diphénolméthane; aurine, acide rosolique . . . 453
Aurine . . . . . . . . . . . . 454
Acide rosolique . . . . . . . . 455
Hexaoxybenzine. . . . . . . . . . . 455

**XXXIV^e Leçon.** — GÉNÉRALITÉS SUR LES QUINONES. — QUINONE; NAPHTOQUINONES ; ANTHRAQUINONES. — ALIZARINE ET SES DÉRIVÉS. . . . . . . . . . . . . 456

**LES QUINONES.** . . . . . . . . . . 456

Constitution. . . . . . . . . . . . . 456
Propriétés générales. . . . . . . . . 457
Production. . . . . . . . . . . . . . 458
Principales quinones connues . . . . . 458
*Quinone ordinaire* . . . . . . . . . 459
Propriétés . . . . . . . . . . . 459
Tétraoxyquinone et acide rhodizonique. 460
Naphtoquinone . . . . . . . . . . . 461
Anthraquinone . . . . . . . . . . . 461
Préparation. . . . . . . . . . . 462
Propriétés . . . . . . . . . . . 463
Oxyanthraquinones . . . . . . . . . 463
Alizarine. . . . . . . . . . . . . . 464
Propriétés . . . . . . . . . . . 465
Purpurine; Acide rufigallique. . . . . 466

**XXXV^e Leçon.** — ALCOOLS BENZYLIQUE, CINNAMIQUE, CHOLESTÉRIQUE, ETC. — ALCOOLS-PHÉNOLS : SALICINE ET ALCOOL SALIGÉNIQUE. 467

**ALCOOLS AROMATIQUES.** . . . . . . . 467

Tableau des alcools aromatiques. . . . 468
Méthode de production de ces alcools. . 469
Alcool benzylique . . . . . . . . . . 469
Alcool phényléthylique. . . . . . . . 470
Alcool cinnamique. . . . . . . . . . 470
Alcool cholestérique ou cholestérine . . 471
Alcools aromatiques bi- et tribasiques. . 472

**ALCOOLS-PHÉNOLS.** . . . . . . . . . 472

Salicine et saligénine. . . . . . . . . 473

**XXXVI^e Leçon.** — ALDÉHYDES ET ACÉTONES : ESSENCE D'AMANDE AMÈRE ; ALDÉHYDE SALICYLIQUE. — COUMARINE, CONIFÉRINE, VANILLINE, — BENZOPHÉNONE. . . . . . 474

**ALDÉHYDES AROMATIQUES** . . . . . 474

Origine et production . . . . . . . . 475
Propriétés générales. . . . . . . . . 475
Liste des principaux aldéhydes. . . . 477
Essence d'amande amère ou aldéhyde benzoïque . . . . . . . . . . . 477
Amygdaline. . . . . . . . . . . . . 477
Aldéhyde salicylique . . . . . . . . 480
Préparation, propriétés. . . . . 481
Coumarine . . . . . . . . . . . . . 481
Aldéhyde protocatéchique et vanilline. . 482

**ACÉTONES AROMATIQUES** . . . . . . 483

Tableaux des principales acétones . . . 484
Benzophénone ou diphénylkétone. . . . 485
Acétophénone ou méthylphénylkétone. . 485

**XXXVII^e Leçon.** — ACIDES AROMATIQUES. — CLASSIFICATION. — ACIDES MONOBASIQUES : BENZOÏQUE; HIPPURIQUE; CINNAMIQUE; ATROPIQUE. 486

Production des acides aromatiques . . . 487

**ACIDES MONOBASIQUES EN $C^nH^{2n-8}O^2$.** 489

Liste des principaux acides en $C^nH^{2n-8}O^2$. 489
Propriétés générales . . . . . . . . 490
Acide benzoïque. . . . . . . . . . . 490
État naturel; préparation. . . . . 491
Propriétés . . . . . . . . . . . 492
Benzoates. . . . . . . . . . . . 493
Usages . . . . . . . . . . . . . 493
Acide hippurique.. . . . . . . . . . 494
Acides toluiques. . . . . . . . . . . 494

**ACIDES EN $C^nH^{2n-10}O^2$, ETC** . . . . . . 495

Tableau. . . . . . . . . . . . . . 495
Acide cinnamique. . . . . . . . . . 495
Acides atropique et tropique . . . . . 497
Acide naphtoïque . . . . . . . . . . 497

**XXXVIII^e Leçon.** — ACIDES BIBASIQUES : ACIDES PHTALIQUES ET PHTALÉINES. — ACIDES TRI-, TÉTRA-, HEXABASIQUES : ACIDES TRIMÉSIQUE ET MELLIQUE. . . . . 498

**ACIDES AROMATIQUES BIBASIQUES.** . 498

Généralités. . . . . . . . . . . . . 498
Tableau des acides bibasiques. . . . . . 499
Acides phtaliques. . . . . . . . . . 500
Acide orthophtalique. . . . . . . 500
Acide métaphtalique. . . . . . . 500
Acide téréphtalique . . . . . . . 501

**PHTALÉINES**. . . . . . . . . . . . 501

Phénol-phtaléine.. . . . . . . . . . 502
Autres phtaléines . . . . . . . . . . 502
Fluorescéine . . . . . . . . . . . . 503

**ACIDES TRI-, TÉTRA-, HEXABASIQUES.** 503

Acides tribasiques. . . . . . . . . . 503
Acides tétrabasiques . . . . . . . . . 504
Acides pentabasiques. . . . . . . . . 504
Acides hexabasiques . . . . . . . . . 504
Acide mellique . . . . . . . . . . 504

**XXXIX^e Leçon.** — ACIDES A FONCTIONS MIXTES. — ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES : ACIDES SALICYLIQUE ET COUMARIQUE. — ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES. . . . . . . . . . 505

**ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES** . . 505

Propriétés générales. . . . . . . . . 505
Préparation. . . . . . . . . . . . . 507
Tableau des acides-phénols . . . . . . 508

*Acides oxybenzoïques*. . . . . . . . 508

Acide salicylique . . . . . . . . . . 508
Origine, propriétés . . . . . . . 509
Sels et éthers. . . . . . . . . . 510
Usages, recherche. . . . . . . . 510
Acide métoxybenzoïque. . . . . . . . 511
Acide paroxybenzoïque. . . . . . . . 512
Acides coumariques . . . . . . . . . 512

**ACIDES-ALCOOLS**. . . . . . . . . . 513

Tableau . . . . . . . . . . . . 514
Acide formobenzoïlique. . . . . . . . 514
Acide tropique . . . . . . . . . . . 514

**XL^e Leçon.** — ACIDES MONOBASIQUES POLYPHÉNOLIQUES : ACIDES PROTOCATÉCHIQUE ET CAFÉIQUE — ACIDE GALLIQUE ET TANNINS. — ACIDES-PHÉNOLS POLYBASIQUES. . . . . . 515

**ACIDES-DIPHÉNOLS MONOBASIQUES** . 515

Tableau de ces acides . . . . . . 515
Acide protocatéchique et ses isomères. . 516
Préparation, propriétés. . . . . . 516
Acides caféique et hydrocaféique. . . . 517

**ACIDES-TRIPHÉNOLS MONOBASIQUES.** 518

Acide gallique . . . . . . . . . . . 518
Préparation. . . . . . . . . . . 518
Propriétés . . . . . . . . . . . 519

**TANNINS** . . . . . . . . . . . . . 519

Tannin ordinaire. Tannins du chêne, du cachou, du bois jaune (ou *acide morintannique*), du quercitron, des quinquinas, des vins rouges.. . . . . . 520
Tannin ordinaire ou acide gallotannique. 521
Préparation. . . . . . . . . . . 521
Propriétés . . . . . . . . . . . 523
Tannage . . . . . . . . . . . . 523

ACIDES-PHÉNOLS POLYBASIQUES . 523
Acides-phénols bi- et tribasiques. . . . 523

---

SECTION TROISIÈME

**Corps en carbone, hydrogène, oxygène et azote.**

---

**XLI^e Leçon.** — MONAMINES AROMATIQUES PROPREMENT DITES : ANILINE ; TOLUIDINE ; BENZYLAMINE ; NAPHTYLAMINES. — DIAMINES. — TRIAMIDO-TRIPHÉNYLMÉTHANE . . . 524

Amines aromatiques. . . . . . . . 524
Classification . . . . . . . . . . . . 524
Amines à fonctions simples. . . . . . 525
Production. . . . . . . . . . . 525
Propriétés générales . . . . . . . 527

MONAMINES A FONCTIONS SIMPLES. 528

Aniline . . . . . . . . . . . . . . 528
Production . . . . . . . . . . . 528
Propriétés . . . . . . . . . . . 529
Sels. . . . . . . . . . . . . . . 531
Diphénylamine . . . . . . . . . . . 531
Méthylaniline et éthylaniline . . . . . 531
Toluidines ou crésylamines . . . . . 532
Benzylamines. . . . . . . . . . . . 532
Naphtylamines . . . . . . . . . . 533

POLYAMINES A FONCTIONS SIMPLES. 533

Phénylène-diamines . . . . . . . . . 533
Triamidotriphénylméthane . . . . . . 534

---

**XLII^e Leçon.** — AMINES A FONCTIONS MIXTES : AMINES-PHÉNOLS ; AMINES-ALCOOLS ; AMINES-ACIDES - NITRILES ET CARBYLAMINES. — ROSANILINES ET MATIÈRES COLORANTES AMIDÉES. . . . . . . . 535

AMINES-PHÉNOLS. . . . . . . . . . 535

Amidophénol . . . . . . . . . . . 535
Triamidophénol. . . . . . . . . . 536

AMINES-ALCOOLS. . . . . . . . . . 536

AMINES-ACIDES . . . . . . . . . . 536

AMINES-AMIDES . . . . . . . . . . 537

IMIDES . . . . . . . . . . . . . 537

NITRILES ET CARBYLAMINES . . . . 538

MATIÈRES COLORANTES AMIDÉES. . . 539

Théorie . . . . . . . . . . . . . 539
Préparation. . . . . . . . . . . 540
Rosaniline . . . . . . . . . . . . . 541
Pararosaniline. . . . . . . . . . . . 543
Dérivés colorants des rosanilines. . . . 543

---

**XLIII^e Leçon.** — CORPS AROMATIQUES NITROSÉS. — HYDRAZINES. — COMPOSÉS AZOÏQUES ET DIAZOÏQUES . . . . . . . . . . . 544

CORPS AROMATIQUES NITROSÉS. . . 544

HYDRAZINES. . . . . . . . . . . . 545

COMPOSÉS AZOÏQUES ET DIAZOÏQUES. 547

A. *Composés azoïques*. . . . . . . . 548
Modes de formation . . . . . . . 548
Propriétés . . . . . . . . . . . 548
Azobenzol . . . . . . . . . . . . . 549
Hydrazobenzol . . . . . . . . . . . 549
Azoxybenzol . . . . . . . . . . . 550
B. *Composés diazoïques*. . . . . . . 550
Production. . . . . . . . . . . . . 550
Propriétés . . . . . . . . . . . . 551
Diazobenzol. . . . . . . . . . . . 552
Autres composés diazoïques. . . . . . 553
Diazonaphtaline. . . . . . . . . 553
Diazophénol . . . . . . . . . . 553
Diazoamidobenzol . . . . . . . . 553
Diazoamidotoluol . . . . . . . . 554
Matières colorantes dérivées des composés diazoïques . . . . . . . . . . . . 554
Tropéoline, rocelline, rouge soluble, chrysoïdine, safranine, rosanaphtylamine, bordeaux, rouge pourpre, rouge de Biebrich . . . . . . . 554

---

**XLIV^e Leçon.** — INDIGO ET SES DÉRIVÉS. — INDOLS ; SCATOLS. . . 555

INDIGO. . . . . . . . . . . . . . 555

Indigotine. . . . . . . . . . . . . 557
Indigopurpurine. . . . . . . . . . . 558
Constitution de l'indigo. . . . . . . . 559

Indol et ses isomères . . . . . . . . . 561
Oxindol; dioxindol; trioxindol . . . . . 562
Scatols . . . . . . . . . . . . . . . 562

---

## II

## SÉRIES PYRIDIQUE ET QUINOLÉIQUE

---

**XLV<sup></sup>e Leçon.** — COMPOSÉS PYRIDIQUES. — BASES PYRIDIQUES. — ACIDES CARBOPYRIDIQUES . . . . . 563

Historique; constitution; caractères . . . 563
Production des bases pyridiques . . . . . 568
Action physiologique . . . . . . . . . 569

PYRIDINE . . . . . . . . . . . . . . 569

Origines; propriétés . . . . . . . 569

Dipyridine . . . . . . . . . . . . . 570
Dipyridile . . . . . . . . . . . . . 570
Picolines . . . . . . . . . . . . . . 570
Collidines . . . . . . . . . . . . . 571
Parvolines . . . . . . . . . . . . . 571
Acides pyridine-carboniques . . . . . . 572

---

**XLVI^e Leçon.** — BASES ET DÉRIVÉS QUINOLÉIQUES . . . . . . . 573

Historique; constitution . . . . . . . . 573

QUINOLÉINE . . . . . . . . . . . . 575

Propriétés . . . . . . . . . . . 575

Acides quinoléine-carboniques . . . . . 577

---

**XLVII^e Leçon.** — ALCALOÏDES NATURELS. — ALCALOÏDES DE LA CIGUË ; DU TABAC. — PTOMAÏNES VOLATILES . . . . . . . . . . . 578

Historique de la découverte des alcaloïdes . . . . . . . . . . . . . . 578
Extraction des alcaloïdes . . . . . . . 581
Propriétés générales . . . . . . . . . 583
Réactifs généraux . . . . . . . . . . 585
Liste des principaux alcaloïdes naturels. 586

ALCALOÏDE DE LA CIGUË . . . . . 588

Conicine . . . . . . . . . . . . . . 589

Préparation, propriétés . . . . . . 589
Constitution . . . . . . . . . . . 590

ALCALOÏDE DU TABAC . . . . . . . 591

Nicotine . . . . . . . . . . . . . . 591

Préparation, propriétés, constitution. 591

---

Spartéine . . . . . . . . . . . . . 593
Alcaloïdes bactériens aromatiques . . . . 593

---

**XLVIII^e Leçon.** — ALCALOÏDES DES RENONCULACÉES ET DES PAPAVÉRACÉES . . . . . . . . . . . 594

ALCALIS DES ACONITS . . . . . . . 594

Aconitine . . . . . . . . . . . . . 594

ALCALIS DES PAPAVÉRACÉES . . . . 595

*Alcaloïdes de l'opium* . . . . . . . . 595

Morphine . . . . . . . . . . . . . 597

Préparation, propriétés . . . . . . 597
Caractères et constitution . . . . . 598

Apomorphine . . . . . . . . . . . . 599
Codéine . . . . . . . . . . . . . . 599
Narcéine . . . . . . . . . . . . . 600
Narcotine . . . . . . . . . . . . . 601
Papavérine . . . . . . . . . . . . 602
Thébaïne . . . . . . . . . . . . . 603

*Alcali du coquelicot* ou *rhéadine* . . . 603

---

**XLIX^e Leçon.** — ALCALOÏDES DES LINACÉES ; DES RUTACÉES ; DES LÉGUMINEUSES ; DU GRENADIER ; DU JABORANDI ; DES STRYCHNÉES . . . . 604

Cocaïne . . . . . . . . . . . . . . 604
Pilocarpine . . . . . . . . . . . . 605
Ésérine ou physostigmine . . . . . . . 606
Alcaloïdes du grenadier ou pelletiérines. 607

ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES . . . . 607

Strychnine . . . . . . . . . . . . 608

Préparation, propriétés . . . . . . 608
Caractères distinctifs . . . . . . 609

Brucine . . . . . . . . . . . . . . 609
Constitution de la strychnine et de la brucine . . . . . . . . . . . . . 609
Recherche de la strychnine et de la brucine . . . . . . . . . . . . . 610

---

**L^e Leçon.** — ALCALOÏDES DES RUBIACÉES . . . . . . . . . . . . . 611

Caféine . . . . . . . . . . . . . . 611
Théobromine . . . . . . . . . . . . 611
Émétine . . . . . . . . . . . . . . 612

ALCALOÏDES DES CINCHONÉES . . . . 612

Distinction des divers quinquinas . . . 613
Quinine . . . . . . . . . . . . . . 614
Préparation . . . . . . . . . . . 614
Propriétés . . . . . . . . . . . 615
Caractères distinctifs . . . . . . 617
Sels de quinine . . . . . . . . . . . 617
Sulfates . . . . . . . . . . . . 617
Autres sels . . . . . . . . . . . 619
Isomères de la quinine . . . . . . . 619
Quinidine . . . . . . . . . . . . 619
Quinicine . . . . . . . . . . . . 620
Cinchonine . . . . . . . . . . . . . 620
Isomères de la cinchonine; cinchonidine, cinchonicine . . . . . . . . . . . 621
Aricine . . . . . . . . . . . . . . 621
*Alcaloïdes des remigia* . . . . . . . 622
Homoquinine . . . . . . . . . . . . 622
Cinchonamine . . . . . . . . . . . . 622
*Constitution de la quinine et de la cinchonine* . . . . . . . . . . . . 623

**LI^e Leçon.** — ALCALOÏDES DES SOLANÉES; DES PIPÉRACÉES, LILIACÉES, VÉRATRÉES, ET COLCHICACÉES. — ALCALOÏDES DES CRYPTOGAMES: PTOMAÏNES . . . . . . . . . . 624

Atropine . . . . . . . . . . . . . . 625
Préparation, propriétés . . . . . . 625
Hyoscyamine . . . . . . . . . . . . 626
Hyoscine . . . . . . . . . . . . . . 626
Solanine . . . . . . . . . . . . . . 627
Pipérine . . . . . . . . . . . . . . 627

ALCALOÏDES DES VÉRATRUMS . . . . 628

Cévadine . . . . . . . . . . . . . . 628
Vératrine . . . . . . . . . . . . . 629
Jervine . . . . . . . . . . . . . . 629
Colchicine . . . . . . . . . . . . . 629

ALCALOÏDES DES CRYPTOGAMES . . . 630

Ptomaïnes . . . . . . . . . . . . . 630
Ergotinine . . . . . . . . . . . . . 630

III

SÉRIE SEMI-AROMATIQUE

**LII^e Leçon.** — COMPOSÉS D'ADDITION A LA BENZINE, A LA NAPHTALINE, ETC. — INOSITE; ACIDE QUINIQUE . . . . . . . . . . . . . . 631

COMPOSÉS D'ADDITION AUX CORPS AROMATIQUES . . . . . . . . . 631

Hydrures de benzine et homologues . . 634
Pétroles du Caucase . . . . . . . . 634
Hydronaphtalines hydranthracènes . . . 635
Produits d'addition chlorés, bromés, oxhydrilés . . . . . . . . . . . . . 635
Hexachlorure de benzine . . . . . . . 636
Inosite . . . . . . . . . . . . . . 636
Acide quinique . . . . . . . . . . . 637

**LIII^e Leçon.** — CARBURES TÉRÉBÉNIQUES OU TERPÈNES . . . . . . 638

Classification des carbures térébéniques . 639
Carbures monotérébéniques . . . . 640
Carbures sesquitérébéniques . . . . 640
Carbures di- et polytérébéniques . . 640
Terpènes naturels . . . . . . . . . . 641

TÉRÉBENTHÈNE . . . . . . . . . . 643

Origine; préparation . . . . . . . 643
Propriétés . . . . . . . . . . . . 644
Chlorhydrates . . . . . . . . . . 645
Hydrates: terpine, terpinol . . . . . . 646
Térébenthènes polymères . . . . . . . 648
Caoutchouc . . . . . . . . . . . . . 648
Gutta-percha . . . . . . . . . . . . 649

**LIV^e Leçon.** — CAMPHRES ET CAMPHOLS. — CANTHARÈNE ET CANTHARIDINE . . . . . . . . . 649

Bornéol ou alcool campholique . . . . . 649
Autres camphols . . . . . . . . . . . 651

CAMPHRES . . . . . . . . . . . . . 651

Camphre ordinaire . . . . . . . . . . 652
Origine; propriétés . . . . . . . . 652

Camphres isomères et homologues. . . 654
Acides camphique et camphorique.. . . 655
*Acide camphocarbonique.* . . . . . . 656
**CANTHARIDINE ; CANTHARÈNE.** . . . 656
Cantharidine.. . . . . . . . . . . . 656
Cantharidates. . . . . . . . . . . 657
Canthar.ne. . . . . . . . . . . . . 657

**LV<sup></sup>e Leçon. — FURFURANE, — PYRROL, — THIOPHÈNE.** . . . . . . 658
**FURFUROL ET FURFURANE..** . . . . . 658
**THIOPHÈNE.** . . . . . . . . . . . . 660
Préparation, propriétés. . . . . . 660
Dérivés. . . . . . . . . . . . . . . 661
Méthylthiophène, diméthylthiophène. . 662
Aldéhyde thiophénique. . . . . . . . 662
**PYRROL.** . . . . . . . . . . . . . 663
Origine. . . . . . . . . . . . 663
Propriétés. . . . . . . . . . . 663
Dérivés du pyrrol.. . . . . . . . . 664
Acides pyrrol-carboniques. . . . . . 665

**LVI<sup></sup>e Leçon. — INDICATION DES MÉTHODES GÉNÉRALES DE TRANSFORMATION DES CORPS ORGANIQUES. — CONCLUSION.** . . . . . . . . . . 666
Généralités. — Classification.. . . . . 666
**(A). TRANSFORMATIONS PAR SUBSTITUTION..** . . . . . . . . . . . . 666
Substituer Cl,Br à H. . . . . . . . . 666
— I à H. . . . . . . . . . . 667
— $Cl^2$ ou $Br^2$ à O à $S^2$. . . . 667
— O à $Cl^2$, ou à $Br^2$. . . . . 667
— O ou S à $H^2$. . . . . . . 667
— S à O. . . . . . . . . . . 668
— H à OH. . . . . . . . . . 668
— H à AzO. . . . . . . . . . 668
— H à CO. . . . . . . . . . 668
— $H^2$ à C.. . . . . . . . . 668
— H à $CO^2H$. . . . . . . . . 669
— H à $CH^3$ ou à $C^2H^5$. . . . . . 669
Substituer Cl.Br.I à OH. . . . . . . 669
— OH à H. . . . . . . . . . 669
— OH à $AzH^2$.. . . . . . . 669
— $AzH^2$ à H.. . . . . . . . 669
— $AzH^2$ à OH. . . . . . . . 670
— $AzH^2$ à $AzO^2$. . . . . . . . 670
— $AzH^2$ à AzO.. . . . . . . . 670
— AzH à 2OH. . . . . . . . . 670
— AzR′ à $H^2$. . . . . . . . . 670
— AzR′ à O ou à $O^2$. . . . . . 670
— Az(OH) ou AzCl à $H^2$ . . . . 670
— AzO à H. . . . . . . . . . 670
— $AzO^2$ à H.. . . . . . . . . 671
— $SO^3H$ à H. . . . . . . . . 671
— $CO^2H$ à H. . . . . . . . . 671
— $CO^2H$ + OH à O. . . . . . 672
— $CO^2H$ à CAz. . . . . . . . 672
— $CO^2H$ à $CH^3$ ou $C^2H^5$.. . . . 672
— $2CO^2H$ à un hydrocarbure bivalent. . . . . . . . . . . 672
— COH à H.. . . . . . . . 672
— COH à $CH^3$. . . . . . . . . 673
— CH à 3H.. . . . . . . . . 673
— -C≡Az à H. . . . . . . . 673
— C=Az- à H. . . . . . . . . 673
— -C≡Az à $CO^2H$.. . . . . . . 673
— $CH^3$; $C^2H^5$; $C^6H^5$ à H. . . . 673
— $CH^3$ ou $C^2H^5$ à OH. . . . . 674
— $2CH^3$ ou $2C^6H^5$ à O. . . . . 674
— $CH^3$ à $CO^2H$ ou à COH. . . . 674
**(B). TRANSFORMATIONS PAR ADDITION SIMPLE..** . . . . . . . . . . 675
Ajouter Cl,Br,I à la molécule. . . . . 675
— O ou S.. . . . . . . . . . . 675
— $H^2$ ou $H^4$.. . . . . . . . . . 675
— HCl; HBr; HI.. . . . . . . . . 676
— $H^2O$.. . . . . . . . . . . . 676
— $CO^2$. . . . . . . . . . . . 676
— $SO^2$. . . . . . . . . . . . 677
— HC≡Az.. . . . . . . . . . . 677
— $AzH^3$. . . . . . . . . . . . 677
**(C). TRANSFORMATIONS PAR SOUSTRACTION SIMPLE.** . . . . . . . . . . 677
Soustraire $H^2$,$H^4$. . . . . . . . . . 677
— O ; $O^2$. . . . . . . . . . . 678
— $H^2O$.. . . . . . . . . . . . 678
— $CO^2$. . . . . . . . . . . . 678
— $AzH^3$ ou $AzH^2.CH^3$.. . . . . . 679
— $AzH^3$+$H^2O$. . . . . . . . . . 679

(D). **TRANSFORMATIONS PAR DÉDOUBLEMENTS MOLÉCULAIRES** . . . . 679

Dédonbler par la chaleur. . . . . . . 679
— par hydratation. . . . . . . 679
— par les ferments sans hydrater. 679
— par HCl,HBr sans hydrater la molécule. . . . . . . . . 679
— par oxydation. . . . . . . 679

(E). **TRANSFORMATIONS PAR SOUSTRACTIONS SUIVIES DE COMPLICATIONS MOLÉCULAIRES**. . . . . . 680

Compliquer par déshydratation. . . . . 680
— par soustraction de HCl ou HBr. . . . . . . . . . 680
— par perte de $H^2O + AzH^3$. . 681
— par soustraction de $H^2$. . . 681
— par soustraction de O. . . . 681

(F). **TRANSFORMATIONS PAR ISOMÉRIE ET POLYMÉRIE**. . . . . . . . . . 681

---

**CONCLUSION**. . . . . . . . . . . . 682

FIN DE LA TABLE DU TOME DEUXIÈME.

# COURS
# DE CHIMIE

## CHIMIE ORGANIQUE

### PREMIÈRE LEÇON

**OBJETS DE LA CHIMIE ORGANIQUE ET DE LA CHIMIE BIOLOGIQUE.
PRINCIPES IMMÉDIATS. — ANALYSE IMMÉDIATE.**

La *Chimie organique* décrit les principes qui forment les organes des animaux et des plantes, et les composés analogues, plus nombreux encore, qu'on sait aujourd'hui produire artificiellement. Elle étudie en même temps les lois suivant lesquelles les corps se constituent et cherche les relations qui existent entre le mode d'agrégation de leurs éléments et leurs propriétés caractéristiques. L'étude de ces lois a transformé cette partie de la science, et les conquêtes fondées sur nos théories modernes sont aujourd'hui innombrables.

Les observateurs qui examinèrent les premiers les organes des êtres vivants, y distinguèrent bientôt un certain nombre de parties faciles à différencier les unes des autres, telles que le ligneux, les enveloppes cuticulaires, les fibres vasculaires, le tissu foliacé, etc., chez les végétaux; l'épiderme, la chair musculaire, la graisse, les os, les nerfs, etc., chez les animaux. Ces parties furent plus tard méthodiquement classées. Lorsqu'on appliqua le microscope à leur étude, on découvrit qu'elles étaient composées de fibres et de cellules très variées, mais de forme constante pour chaque espèce de *tissus*. Ces fibres et ces cellules constituèrent les ***éléments histologiques***. Ce nom leur fut donné parce que ces éléments sont, en effet, les unités les plus simples et comme les organismes définis primitifs dont sont directement bâtis nos organes. L'étude de leurs formes et de leurs fonctions est du domaine de l'obser-

vateur et du médecin; mais celle de leur constitution et de leurs transformations intimes appartient entièrement à l'expérimentateur et au chimiste.

Il prend ces tissus et ces éléments, et, par des moyens infiniment plus puissants que le microscope et les scalpels les plus déliés, grâce à ses réactifs et aux méthodes ingénieuses de l'analyse immédiate, il sépare les matériaux de ce petit édifice, la cellule, il étudie séparément les substances qui entrent dans son enveloppe, dans son noyau, son plasma, etc., et en retire les *principes chimiques* ou ***espèces immédiates*** qui le composent.

Voici un morceau d'écorce de quinquina. Le micrographe en fait des coupes; il y découvre des fibres, des vaisseaux, des cellules spéciales: ce sont les éléments histologiques de cette écorce. Le chimiste la prend à son tour et voici la série des espèces définies qu'il en extrait:

(a). *Une série de bases organiques analogues à la potasse et à l'ammoniaque :* la quinine, la quinidine, la cinchonine, l'aricine, etc.

(b). *Une série d'acides organiques :* les acides quinique, quinotannique, quinovique, etc.

(c). *Une série de matières colorantes:* le rouge cinchonique, le jaune de quinquina.

(d). *Une série de corps neutres :* l'amidon, la gomme, la cellulose, les sucres, etc.

(e). *Une série de corps minéraux :* l'eau, les chlorures, nitrates, phosphates... de potasse, de chaux, etc.

Ces principes divers, qui avant l'action des réactifs préexistaient dans cette écorce, étaient les matériaux définis les plus simples, les ***espèces chimiques*** qui entraient dans la structure de ces édicules organisés : la fibre, la cellule. Les chimistes ont donné le nom de *principes immédiats* à ces matériaux définis dans lesquels ils dissocient la cellule ou les tissus dont ils sont pour ainsi dire les rouages intimes. Nous verrons que ces *principes* se composent à leur tour chacun d'un petit nombre d'éléments ou corps simples en *proportion toujours constante :* carbone, hydrogène, oxygène, azote, etc.

**Division des principes immédiats en minéraux et organiques. —** Parmi ces principes immédiats, nous devons distinguer ceux que l'on peut rencontrer à la fois dans les minéraux et chez les êtres vivants, de ceux qui se retirent exclusivement des organes des plantes et des animaux, et qu'on a pour cette raison nommés *principes organiques.* Les premiers, tels que l'eau, le sel marin, le nitre, les phosphates de potasse, de soude, de chaux, etc., sont les matières minérales ou *principes minéraux* qu'on a déjà étudiés dans le premier volume de

cet ouvrage. Les autres, tels que le sucre, l'amidon, le tanin, l'urée, l'albumine, sont remarquables non pas seulement par leur origine animale ou végétale, mais encore et surtout parce qu'ils résultent tous de l'union d'un élément *constant*, le carbone, à un très petit nombre d'autres corps simples, qui sont presque toujours : l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, etc. Dans tous ces principes immédiats, ces divers éléments simples sont associés suivant des lois qui constituent l'objectif le plus élevé de la *chimie organique*. Nous reviendrons plus loin sur cette importante considération.

Pour le moment, nous devons nous en tenir à cette observation fondamentale que *les principes immédiats organiques sont tous carbonés*. Aussi l'on a pu définir avec raison la Chimie organique : *la chimie des combinaisons du carbone*.

**Sujets de la chimie organique et de la chimie biologique.** — On a dit que la *chimie organique* étudiait les principes immédiats et les espèces chimiques analogues qu'on peut artificiellement produire, en même temps que les règles qui permettent de prévoir ou d'expliquer leur synthèse, leurs réactions, leur structure ou constitution, et leurs dédoublements.

Lorsque examinant un organe ou un tissu, tel que la feuille, la racine, la graine, etc., chez la plante ; le foie, le muscle, le sang, le tissu adipeux, etc., chez l'animal, le chimiste étudie les lois qui président dans ces parties vivantes à l'apparition ou à la disparition des divers principes immédiats ; lorsqu'il cherche de quelles transformations chimiques s'accompagne et s'entretient la vie d'un tissu ou d'un organe, quelles sont les altérations que la maladie apporte dans ces substances, quelles sont les espèces qui augmentent, disparaissent ou apparaissent anormalement, etc., il fait de la *chimie biologique*. Cette science étudie donc la composition des tissus, et des liquides organiques, au point de vue de l'ensemble des phénomènes chimiques d'assimilation, de synthèse et de désassimilation par lesquels la vie se manifeste, se maintient, se modifie et disparaît.

**Tous les principes immédiats organiques contiennent du carboné.** — Nous disions plus haut que tous les principes immédiats organiques sont carbonés. Il est facile de vous le montrer.

Voici de l'*amidon ;* je le place sur cette feuille de platine, et je le calcine. Il se fait d'abord de l'eau, puis des vapeurs jaunâtres inflammables, enfin il reste un résidu noir, charbonneux, brûlant lentement en donnant de l'acide carbonique. C'est du carbone encore impur.

Je prends ici de l'*essence de térébenthine* que je chauffe dans cette capsule jusqu'à ce qu'elle s'enflamme à l'air. Elle donne alors une flamme éclairante, fuligineuse. Sur le trajet de ces vapeurs épaisses enflammées,

que j'introduise ce carreau de verre, il se recouvrira aussitôt d'un enduit de noir de fumée.

D'autre part, je prends cet acide organique qu'on retire de l'oseille, l'*acide oxalique*. La calcination à l'air ne le noircit ni ne l'enflamme. De prime abor, dil ne paraît pas contenir de carbone. Mais je le chauffe dans ce ballon avec une source d'oxygène, l'oxyde de cuivre en poudre que je mélange intimement à lui. Si j'ai le soin de recueillir dans l'eau de baryte les gaz qui se forment, vous voyez bientôt cette eau blanchir. Le carbonate de baryum qui se précipite vient ainsi déceler l'existence du carbone dans l'acide oxalique.

Que ces corps organiques aient été formés artificiellement et de toute pièce, comme le *chloroforme* ou l'*acétylène*, ou bien qu'ils soient extraits des plantes et des animaux, tous contiennent cet élément constant, le *carbone*, tantôt associé à l'hydrogène ou à l'oxygène (*principes binaires*), tantôt à l'oxygène et à l'hydrogène à la fois (*principes ternaires*), tantôt à l'hydrogène, à l'oxygène et à l'azote (*principes quaternaires*), etc...

*Ainsi tous les corps organiques sont carbonés, et l'étude des divers corps carbonés forme le domaine de la chimie organique.*

### PRINCIPES D'ANALYSE IMMÉDIATE.

Avant d'étudier chacune des espèces chimiques définies qui composent les animaux et les plantes, il faut apprendre à les séparer et à les obtenir chacune à l'état de pureté. L'ensemble des règles et moyens que le chimiste suit et emploie pour résoudre ce problème très délicat porte le nom d'*analyse immédiate*.

Ces règles ou méthodes qui permettent de séparer chacune des espèces chimiques composant un tissu ou se formant au cours d'une réaction, ne sauraient être formulées simplement, ni traduites en lois absolues ou générales. Chaque cas spécial comporte ses variantes et ses moyens particuliers dont le choix dépend du bon sens et du tact de l'expérimentateur. Un exemple va me servir à le montrer. Prenons ce citron que nous coupons en deux : nous le voyons formé d'un épiderme jaunâtre, recouvrant une écorce molle et blanche enveloppant elle-même un endocarpe formé de loges gonflées d'une pulpe d'où la pression fait sourdre une liqueur acide. Le *zest* ou épiderme, de couleur jaune, émet une odeur fragrante transmissible à distance. J'en conclus qu'il contient un corps volatil, une essence. En effet, introduit dans cet appareil distillatoire le zest abandonne à la vapeur d'eau qui l'entraîne cette *essence de citron*, composée de plusieurs principes immédiats hydrocarbonés qui viennent surnager à l'eau et que je sépare. Après le

départ de l'essence, si je reprends le zest par de l'éther, j'en extrais une substance jaune, soluble dans ce dissolvant, matière colorante spéciale, mélangée mais non combinée à l'essence, dans les cellules superficielles du citron. Quant à cet épisperme blanchâtre sous-épidermique, il semble tout naturel que j'essaye de le diviser, de le broyer, de le traiter par l'eau qui va enlever les parties solubles : gommes, mucilages, matières albumineuses, et qui laissera les parties insolubles : cellulose, amidon, etc., substances dont nous nous dispenserons pour le moment de pousser plus loin la séparation.

Examinons maintenant le liquide exprimé des cellules de l'endocarpe, jetons-le sur un filtre pour en séparer les pépins et les membranes et portons-le à l'ébullition. Il se trouble : il s'y coagule, en effet, à chaud des flocons d'un principe azoté, l'*albumine*, autre espèce que je sépare encore par le filtre. La liqueur qui s'écoule est transparente et très acide. Cette dernière propriété me décide à saturer ce jus par un lait de chaux, dans l'espoir d'en séparer sous forme de sel calcaire l'acide qu'il contient. Je filtre encore pour enlever l'excès de chaux ajouté, et, portant à l'ébullition, je m'aperçois que la liqueur s'épaissit et qu'il s'y fait un abondant précipité. Nous verrons qu'il est formé de citrate de chaux pur. Je le jette sur un filtre pendant que la liqueur est encore bouillante. Il est facile d'extraire de ce sel l'acide citrique qu'il contient ; il suffit pour cela de le faire bouillir avec un peu d'acide sulfurique étendu qui mettra l'acide citrique en liberté. Voici cet acide cristallisé l'*acide citrique*, *principe immédiat acide* du jus de citron. La portion filtrée de ce jus ainsi privée de son acide citrique, puis débarrassée par un peu d'acide oxalique de l'excès de chaux qu'on avait ajouté, va nous fournir encore du sucre par évaporation et cristallisation. Voyez, en effet, cette liqueur : traitée par le réactif *cupro-potassique*, elle se trouble et précipite à chaud de l'oxydule rouge de cuivre, réaction que nous verrons caractériser la présence du sucre dans un liquide. Enfin la calcination des eaux mères qui ont laissé déposer ce sucre, laissera pour résidu les matières minérales qui accompagnaient dans le jus de citron les divers principes immédiats organiques ci-dessus indiqués.

Ainsi par cet examen préliminaire rapide du citron, nous avons pu séparer ou distinguer dans ce fruit : *une essence*, l'essence de citron, *des substances albumineuses*, *des gommes et mucilages*, *de la cellulose et de l'amidon* qui s'accompagnent généralement, dans les produits végétaux, de l'*acide citrique*, du *sucre*, des *matières minérales*, etc.

Mais, comme nous le disions plus haut, la séparation complète des divers principes immédiats qui composent un tissu, un plasma, ou qui se trouvent mélangés dans une réaction complexe, ne saurait être codifiée en lois précises, ni souffrir d'exposition méthodique générale. Suivant

chaque cas particulier, le chimiste doit modifier ses moyens; mais il suit généralement une marche logique qui comporte l'emploi successif de trois modes de séparation de plus en plus précis, qui dissocient tout d'abord en groupes de corps doués de propriétés analogues, puis en principes définis, le mélange complexe dont est formé chaque tissu ou chaque liquide organique. Ces trois moyens successivement mis en œuvre dans l'analyse immédiate sont : l'*emploi des agents mécaniques* et celui des *dissolvants neutres*; la *séparation par cristallisations* ou par *distillation fractionnée*; l'*emploi des réactifs appropriés*.

**Emploi des moyens mécaniques.** — On doit se laisser guider par les circonstances spéciales à chaque cas particulier. Nous avons tout à l'heure séparé d'abord mécaniquement les diverses parties visiblement différentes d'un citron. Voici *du granit*; le problème est autre, les moyens et les règles à suivre restent les mêmes. Le moindre examen nous montre, en effet, ce granit comme composé de grains cristallins de trois substances différentes : le *quartz*, le *mica*, le *feldspath*.... Il me suffira de séparer mécaniquement les trois espèces minérales qui le composent, soit que je me serve de la pince et de la loupe, soit que j'aie recours à un courant d'eau entraînant chaque principe immédiat d'autant plus loin que sa densité est plus faible.

De même agirons-nous en chimie organique. Prenons de la farine : le microscope nous la montre formée de grains très fins plus ou moins arrondis, contenus dans des cellules à enveloppe glutineuse. Faisons de cette farine un pâton épais, et laissons goutte à goutte un filet d'eau entraîner de ce pâton, que l'on malaxe entre les doigts, les parties les moins adhésives. L'amidon s'en détachera peu à peu et tombera dans cette terrine tandis que le gluten, matière albumineuse complexe azotée, restera dans nos mains.

Dans le cas de la farine, comme dans celui du granit, nous n'avons eu recours qu'aux moyens mécaniques. Mais ces moyens ne permettent généralement qu'un premier degré de séparation des principes immédiats qui viennent ainsi se classer suivant l'analogie de leurs propriétés physiques. Pour en poursuivre la séparation définitive, le chimiste recourt ensuite le plus souvent à l'emploi des dissolvants neutres.

Les *dissolvants neutres* généralement employés sont :

L'*éther ordinaire*, qui dissout les graisses, les essences, beaucoup d'alcaloïdes, la cholestérine, les matières colorantes diverses, les corps très riches en carbone, etc.

L'*alcool*, qui s'empare des résines, des essences, des phénols, des matières colorantes, des tanins, des alcaloïdes, des acides organiques libres, de l'urée, de corps neutres divers, etc.

L'*eau*, qui dissout les sucres, les gommes, les albumines solubles,

les tanins, les sels de potasse, de soude, d'ammoniaque, quelques sels organiques ou minéraux de chaux et de magnésie, etc.

Avant de recourir à l'emploi de ces trois dissolvants, la matière est le plus souvent pulvérisée, desséchée, puis traitée successivement par l'éther, l'alcool et l'eau. Dans beaucoup de cas aussi on remplace l'éther par le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine, les huiles légères




Fig. 1. — Digesteur Payen.
A, ballon contenant le dissolvant, placé dans son bain-marie. — B, matière à épuiser. — C, partie de l'appareil où se condensent les vapeurs issues de A par le tube *t*.




Fig. 2. — Digesteur perfectionné.
La matière à épuiser est contenue dans le tube intérieur B; les vapeurs issues de A passent entre B et le tube extérieur, se condensent dans le serpentin C et retombent en B.

ou lourdes de pétrole. A la place de l'alcool ordinaire on peut aussi employer, suivant les cas, l'esprit-de-bois, l'alcool amylique, etc. L'eau est utilisée tantôt froide, tantôt bouillante. L'épuisement de la matière par l'un ou l'autre de ces dissolvants se fait d'une façon continue, grâce au digesteur Payen (fig. 1), ou à tout autre dispositif (fig. 2).

Voici un exemple d'analyse immédiate à l'aide des dissolvants neutres. Dans l'allonge B posée sur cette carafe A (fig. 3), j'ai placé des feuilles de digitale sèches. Ces feuilles contiennent, outre une foule d'autres principes immédiats accessoires, une sorte d'alcaloïde en qui réside leur principale propriété médicamenteuse et toxique, la *digitaline*, substance très altérable qui modère et tonifie les muscles cardiaques. La digitaline se modifiant au contact des bases et des acides, nous ne nous servirons pas de ces réactifs pour l'extraire. Traitons simplement la poudre sèche de digitale, qui remplit l'allonge, tout d'abord par de l'alcool à 65°. Ce dissolvant s'emparera de la digitaline, mais avec elle, il dissoudra bien des impuretés ou plutôt des principes qu'il ne nous importe pas de séparer les uns des autres, entre autres une résine brun verdâtre abondante. L'alcool évaporé, nous agiterons son extrait avec du chloroforme : nouvelle redissolution de digitaline, nouvelle purification et nouvelle évaporation. Nous reprendrons le résidu chloroformique par un mélange d'éther et d'eau ; dans ce dernier dissolvant se dissoudra presque exclusivement alors la matière active de la digitale. Cette solution aqueuse, presque entièrement évaporée dans le vide, laissera déposer des cristaux de digitaline. Une nouvelle cristallisation nous fournirait cette précieuse substance à l'état de pureté parfaite.

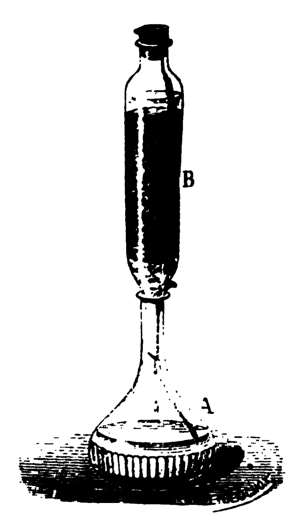


Fig. 3. — Extracteur.

**Séparation par cristallisations fractionnées.** — Lorsque, grâce à l'emploi successif de chaque dissolvant, on a séparé en groupes encore complexes les substances plus ou moins semblables, on recourt généralement à la méthode des *cristallisations fractionnées* pour séparer les divers principes immédiats contenus dans une même liqueur. Dans ce but, on la concentre ; peu à peu chaque corps cristallise suivant les lois de sa solubilité et peut être séparé complètement ou purifié par une cristallisation nouvelle.

C'est cette méthode qu'emploient les sauniers lorsque, des eaux de mer ou de sources salées, après avoir retiré le sel marin par une première cristallisation, ils veulent extraire les sulfates de soude et de magnésie, les sels de potasse, les bromures, etc., formant ces mélanges qui portent le nom *d'eaux mères*.

Cette méthode fort précieuse est mise aussi en œuvre lorsqu'on veut séparer les produits divers formés simultanément dans une même réac-

tion de laboratoire. De la corne râpée a été traitée dans cette capsule par de l'eau acidulée d'acide sulfurique. Après une longue ébullition, l'acide sulfurique en excès est saturé par un lait de chaux; la liqueur filtrée, privée du reste de sa chaux par un peu d'acide oxalique, ne contient plus (tous les réactifs employés ayant été successivement enlevés) que l'ensemble des produits qui dérivent de la réaction de l'eau sur la matière de la corne. Il en est résulté une sorte de bouillon qu'on a concentré rapidement et mis à cristalliser dans cette capsule de verre. Il s'y est peu à peu déposé un magma confusément cristallin. Si j'enlève avec soin la croûte superficielle, et si je décante alors le sirop non encore cristallisé, je trouve au fond de la capsule des mamelons d'aiguilles soyeuses peu solubles dans l'eau. J'en sépare définitivement les eaux mères sirupeuses, grâce au filtre et à la trompe, puis, traitant les cristaux restés sur le filtre par un peu d'eau chaude, j'obtiens pour résidu une partie peu soluble, la *tyrosine*, tandis que d'autre part je dissous une substance qui, par refroidissement et concentration, se dépose en jolies lamelles nacrées : c'est la *leucine*, dont voici un échantillon. Au bout de quelques jours, les eaux mères qui ont traversé le filtre cristalliseront à leur tour et permettront une nouvelle séparation de principes immédiats fondée sur les moyens précédents.

**Séparations par distillation fractionnée.** — Dans le cas des prin-

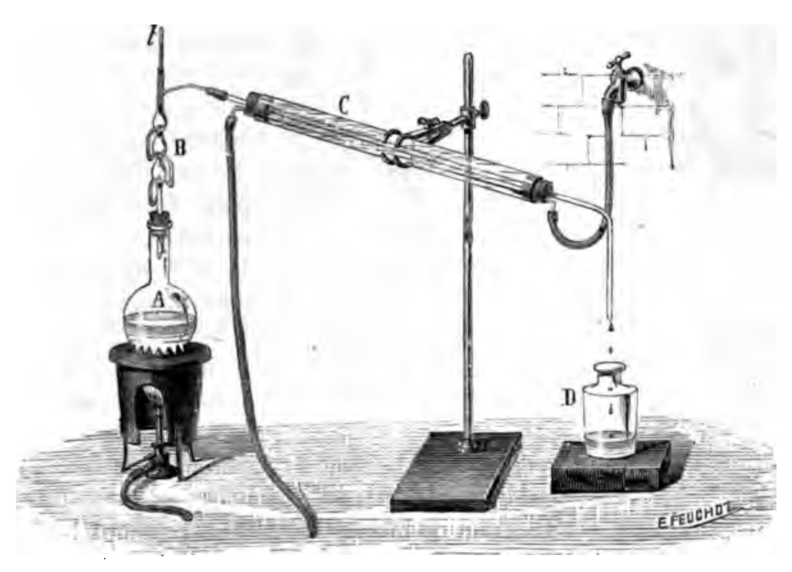



Fig. 1. — Distillation fractionnée.
A, liquide à distiller. — B, tube à boules. — C, réfrigérant de Liebig.

cipes liquides ou difficilement cristallisables, on recourt souvent à la

*distillation fractionnée* pour séparer les produits mélangés par dissolution mutuelle.

Dans ce grand ballon A (fig. 4) se trouve un liquide complexe, résidu de la distillation de l'eau-de-vie de grains ou de pommes de terre. C'est l'*huile* ou *essence de pomme de terre*. Elle est formée d'un peu d'alcool ordinaire mélangé à d'autres corps semblables, *alcool butylique* et surtout *alcool amylique*, etc. *Chacun de ces alcools bout à une température constante* intermédiaire entre 78° et 150°. Nous faisons bouillir le liquide, et les vapeurs qui se forment sont obligées de passer à travers une colonne de verre B munie de deux à huit renflements ovoïdes portant chacun dans leur étranglement inférieur un petit panier de platine et un tube latéral à déversement (voir le détail fig. 5 et 6). Les vapeurs de l'alcool qui bout le plus haut se condenseront d'abord dans la boule inférieure, celles de l'alcool qui bout un peu au-dessous monteront dans le renflement placé au-dessus, et de boule en boule le liquide provenant des vapeurs qui se condensent grâce au refroidissement de l'enveloppe de verre que baigne l'air froid extérieur, sera de plus en plus volatil. Si bien que l'alcool ordinaire bouillant à 78° arrivera seul tout d'abord à la dernière boule, qui atteindra bientôt cette température. Dès lors les vapeurs de cet alcool ne se condensant plus dans cette ampoule, passeront dans le tube latéral, distilleront et couleront à travers le serpentin ou le réfrigérant de Liebig C. Pendant ce temps le thermomètre placé à la partie supérieure de l'appareil à boules marquera 78°,5, température d'ébullition de l'alcool ordinaire, et cette température restera constante tant que l'alcool bouillant à ce point fixe n'aura pas été complètement chassé grâce à la température plus élevée

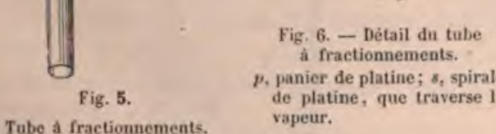


Fig. 5.
Tube à fractionnements.

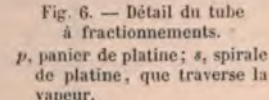



Fig. 6. — Détail du tube à fractionnements.
*p*, panier de platine; *s*, spirale de platine, que traverse la vapeur.

d'ébullition des autres liqueurs alcooliques qui l'accompagnent. Mais bientôt, quand presque tout cet alcool aura distillé, l'arrivée incessante de vapeurs plus chaudes dans la boule la plus élevée l'échauffera au-dessus de 78°,5 et les vapeurs bouillant à près de 100° (température fixe d'ébullition de l'un des corps qui accompagnent le premier alcool) passeront sans se condenser. Comme aucun autre produit à point d'ébullition intermédiaire n'existe dans le mélange, au moment où les vapeurs bouillant à 100° arriveront au thermomètre, celui-ci indiquera par une brusque élévation de près de 20° qu'un nouveau corps est en train de distiller. On séparera ce second liquide et l'on fractionnera ainsi d'après les mêmes principes jusqu'à la dernière goutte du mélange primitif, en séparant chaque substance suivant les indications du thermomètre qui successivement, à mesure que distille chaque espèce de liquide, marque des points d'ébullition à peu près constants.

**Séparation des principes immédiats par l'emploi des réactifs.** — Lorsque par les actions mécaniques successives : séparations directes, pressions à froid ou à chaud, filtrations, dialyses, séries de cristallisations ou de distillations fractionnées, etc., on est parvenu à dédoubler la matière première en groupes distincts, il arrive souvent que chacun d'eux est encore formé de principes immédiats divers que leur analogie de propriétés physiques ne permet pas de mieux séparer. Pour arriver aux espèces définies, le chimiste recourt alors généralement à l'emploi des réactifs proprement dits. Souvent aussi il s'adresse dès le début à cette méthode de séparation par les réactifs chimiques appropriée dans le seul but d'abréger son travail, surtout s'il a en vue d'obtenir tels ou tels produits *basiques*, *acides* ou *neutres* dont il soupçonne l'existence dans la matière première. Un exemple fera comprendre aisément cette manière de procéder.

L'écorce de quinquina, que je vous montrais tout à l'heure, contient des alcaloïdes, des tanins et divers acides mêlés ou combinés à beaucoup d'autres matières étrangères, telles que : matières albuminoïdes, cellulosiques, résineuses, salines, etc. De tous ces corps les alcaloïdes sont plus particulièrement intéressants pour le chimiste et le médecin, et nous pouvons nous proposer de viser exclusivement leur extraction. Dans ce but, nous utiliserons tout d'abord cette propriété des bases de former avec un excès d'acide des sels en général solubles. Je traiterai donc la poudre de cette écorce par de l'eau acidulée d'un peu d'acide sulfurique (1 à 2 pour 100) ; celui-ci s'emparera des alcaloïdes pour faire des sulfates acides solubles. Après un instant d'ébullition, je filtre. Les alcaloïdes à l'état de sels solubles, les acides solubles auxquels ils étaient unis, et l'excès d'acide sulfurique ajouté, passeront avec la liqueur. Sur le filtre restent le ligneux, les résines, l'amidon, beaucoup de ma-

[illegible] Cette masse [illegible] a donc été du [illegible] au réactif acide. [illegible] la plupart des alcaloïdes [illegible] précipitables par les bases [illegible] j'ajoute un lait de chaux. [illegible] devient violette et les [illegible] déplacés par la chaux. Le précipité alcaloïdique ainsi formé est déjà d'une pureté relative assez grande, mais il est mélangé d'un excès de chaux. Je le jette sur cette allonge après l'avoir séché, et je l'épuise par l'alcool. Celui-ci dissoudra les alcaloïdes et laissera la chaux. Après avoir chassé l'alcool, il suffira d'ajouter un peu d'acide sulfurique pour faire repasser tous les alcaloïdes à l'état de sulfates, puis de soumettre leur mélange à des cristallisations fractionnées successives pour les séparer les uns des autres.

Si je voulais pousser mon analyse immédiate plus loin, et rechercher les acides qui accompagnent les alcalis précédents dans le bois de quinquina, je rechercherais ces acides dans la liqueur d'où ces alcaloïdes ont été enlevés par la chaux. Je précipiterais d'abord dans cette liqueur, au moyen d'acide oxalique, la chaux employée en excès dans le but de séparer les alcaloïdes. En concentrant et évaporant dans le vide, les acides qui étaient unis aux alcaloïdes dans l'écorce : l'acide quinique, [illegible] cristalliseraient peu à peu.

[illegible] du reste si variée, si particulier à chaque cas, [illegible] de traiter ici cette partie de l'analyse immédiate [illegible] développements. On peut dire seulement qu'en gé[illegible] précipitent les alcaloïdes [illegible] se combinent à ces [illegible] en liberté : que [illegible] de nitrates [illegible] organiques [illegible] tout au [illegible] groupes [illegible] les divers

[illegible] chimique. [illegible]

lement une forme cristalline invariable lorsqu'elle se sera déposée d'un même dissolvant. — Elle possédera un point de fusion constant. — Dissoute dans un véhicule, elle ne se divisera pas en espèces de cristallisation et de propriétés dissemblables à mesure que se concentrera la liqueur. — Le poids du résidu laissé par chaque fraction égale de cette dissolution restera constant pour une même température du commencement à la fin de la concentration.

Si la substance prétendue spécifique ne cristallise pas, son aspect, lorsqu'on l'examine au microscope, la constance de son point de fusion ou de volatilisation, et les autres caractères ci-dessus serviront de guide pour reconnaître son homogénéité.

2° Si cette substance est *liquide*, elle sera le plus souvent volatile et son point d'ébullition, s'il reste constant jusqu'à la fin de la distillation, sera le meilleur signe de sa pureté.

Si elle n'est point volatile, et ceci s'applique aussi au cas précédent, on pourra chercher à la faire cristalliser. La fixité de son point de cristallisation ou de fusion est caractéristique. Dans tous les cas, elle devra répondre aux autres signes de pureté ci-dessus indiqués à propos des matières solides.

3° Si la substance obtenue est *gazeuse*, l'action successive des réactifs employés dans l'analyse des gaz, ainsi que les combinaisons cristallines ou à point d'ébullition constant de cette substance, serviront à définir et affirmer sa spécificité.

**Un principe immédiat qui répond à un ensemble de caractères constants est toujours identique à lui-même, quelle que soit son origine.** — Que l'on examine le sucre candi provenant de la canne à sucre, du melon, de la betterave, etc.; que l'on compare l'acide palmitique retiré de l'huile de palme, de la graisse animale, ou des produits complexes de la fermentation putride; la glycérine des huiles végétales ou des corps gras fournis par les mammifères; que l'on examine la caséine des divers animaux; la cholestérine et l'inosite végétales ou animales; l'alizarine et l'indigo produits par les plantes ou fabriqués artificiellement dans nos laboratoires; tous ces composés, quelle que soit leur origine, sont de tous points identiques si leurs caractères spécifiques aptes à être exactement mesurés, tels que forme cristalline, point de fusion, point d'ébullition, etc., ainsi que leur composition centésimale, sont constants.

---

## DEUXIÈME LEÇON

### ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES PRINCIPES IMMÉDIATS.

La conception des *espèces chimiques* caractérisées par des propriétés et une composition invariables, leur séparation par les méthodes de l'*analyse immédiate*, enfin leur différenciation et leur classement en familles, marquent le premier pas décisif fait dans notre siècle en chimie organique. M. Chevreul a contribué pour une grande part à étudier et résoudre ce problème fondamental : séparer, caractériser, définir et classer les espèces organiques, comme on l'avait fait déjà pour beaucoup d'espèces minérales. Le second pas en avant résulta de la découverte des méthodes précises grâce auxquelles on peut avec certitude déterminer pour chacun des principes immédiats les poids relatifs des éléments simples : *carbone*, *hydrogène*, *azote*, etc., qui entrent dans leur composition.

On arrive à cette détermination quantitative au moyen des règles et procédés de l'*analyse élémentaire*, que nous allons étudier.

**Petit nombre d'éléments simples qui composent les espèces organiques.** — Dès les premières tentatives faites pour déterminer la nature des *éléments* ou *corps simples* qui entrent dans la composition des principes immédiats, on s'aperçut avec surprise que le carbone qui s'y rencontre *constamment* n'y est uni qu'à un très petit nombre d'autres corps simples métalloïdiques, savoir : l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, quelquefois le soufre, fort rarement le phosphore. En fait, la plupart des corps organiques ne contiennent que *carbone* et *hydrogène* (hydrocarbures), ou bien *carbone, hydrogène* et *oxygène* (alcools, sucres, phénols, acides divers), ou bien *carbone, hydrogène, oxygène, azote* (amides, amines, urées, etc.), ou bien enfin *carbone, hydrogène, oxygène, azote* et *soufre* (matières albuminoïdes, etc.).

**Principe de l'analyse élémentaire.** — Lavoisier eut le premier la pensée de déduire la composition des corps organiques de l'analyse et du poids relatif des produits qui résultent de leur oxydation totale. En présence d'un excès d'oxygène le *carbone se transforme entièrement en acide carbonique* et l'on sait que 44 grammes de ce gaz contiennent 12 grammes de carbone. L'hydrogène dans ces mêmes conditions *passe tout entier à l'état d'eau*, et celle-ci contient 2 grammes d'hydrogène pour 18 grammes. Quant à l'azote, lorsqu'on brûle dans un excès d'oxygène une substance qui contient cet élément, celui-ci se dégage entièrement à l'état de gaz, libre de toute combinaison.

On peut donc, connaissant les quantités totales d'acide carbonique, d'eau, d'azote, que donne un poids déterminé d'une substance organique

quand on la brûle complètement, en déduire par le calcul les poids correspondants de carbone, hydrogène et azote qu'elle contient. Telle fut la conception de Lavoisier. Il tenta de la réaliser en brûlant les corps au moyen de l'oxygène gazeux. Plus tard Gay-Lussac et Thénard eurent la pensée de substituer à l'oxygène libre le chlorate de potasse. On en faisait des boulettes avec la matière à analyser, boulettes qu'on laissait tomber, par un robinet spécial, dans un large tube porté au rouge. Les gaz formés étaient recueillis sous une cloche placée sur la cuve à mercure et analysés. La potasse absorbait l'acide carbonique ; du volume absorbé on concluait le poids. Les gaz restants étaient analysés à l'eudiomètre. La différence entre l'oxygène total du chlorate et celui contenu à la fois dans l'acide carbonique et dans le résidu gazeux de la cloche, faisait connaître l'oxygène employé à former de l'eau et par conséquent donnait l'hydrogène. L'excès d'oxygène recueilli, ou contenu dans l'acide carbonique et l'eau, sur l'oxygène du chlorate donnait la quantité d'oxygène de la matière. On déterminait enfin, s'il y avait lieu, l'azote restant par l'analyse eudiométrique.

Plus tard Gay-Lussac et Thénard employèrent l'oxyde de plomb, puis celui de cuivre, qui sert généralement aujourd'hui. On peut considérer ces oxydes comme une source continue d'oxygène à laquelle les matières organiques viennent lentement puiser pour s'oxyder au rouge sombre comme elles le feraient dans le gaz oxygène pur.

Les méthodes d'analyse actuellement suivies, avec toutes les précautions et les détails qu'elles comportent, ont été particulièrement étudiées et fixées par Dumas et par Liebig.

**Préliminaires de l'analyse. Détermination de la nature des éléments qui entrent dans la composition du corps à analyser.** — Avant de procéder à l'analyse, on devra s'assurer, d'après les principes précédemment exposés, de la pureté et de l'homogénéité de la substance qu'on va étudier. Si elle est solide, sa forme cristalline, si elle est liquide, son point de cristallisation ou d'ébullition constants, seront l'indice que l'on a bien entre les mains une espèce chimique et non un mélange d'espèces.

L'analyse élémentaire viendra plus tard confirmer à son tour ou infirmer cette présomption en montrant que les premières et dernières parties de la substance qui cristallise, ou qui distille à point constant, ont ou n'ont pas la même composition.

Mais avant de faire cette analyse élémentaire, il faut déterminer la nature des divers éléments qui entrent dans la composition de la substance qu'on veut analyser.

Il est presque inutile d'y rechercher le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Le premier de ces corps existe dans toute matière organique ; la présence des deux autres résultera des observations faites durant la com-

bustion. Une substance qui, brûlée dans l'oxygène ou par l'oxyde de cuivre, ne donnerait pas d'eau, ne contient pas d'hydrogène. Ces trois éléments : carbone, hydrogène, oxygène, mis de côté, il importe avant tout de savoir si la substance à analyser contient de l'azote, du soufre, du chlore, du phosphore, des corps minéraux.

**Recherche de l'azote.** — Tous les corps azotés qui ne sont ni des nitrates, ni des nitrites, ni des corps nitrés ou azoïques, en un mot, à peu près tous les corps azotés naturels chauffés avec de la chaux sodée en poudre [1], laissent dégager leur azote à l'état d'ammoniaque.

Voici dans ce tube un peu de chaux sodée : j'y laisse tomber quelques parcelles d'urée, corps riche en azote, je verse dessus encore un peu de cette chaux sodée, et je chauffe après avoir placé à l'ouverture du tube un papier rouge de tournesol mouillé d'eau. Vous voyez ce papier bleuir rapidement ; une vive odeur d'ammoniaque s'échappe en même temps du tube. La matière était donc azotée.

Mais dans les cas indiqués ci-dessus, et du reste assez rares, où l'azote est sous forme nitrique, nitreuse, etc., il n'y aurait généralement pas d'ammoniaque produite si l'on recherchait l'azote comme il vient d'être dit. On est souvent renseigné sur la constitution de ces corps azotés spéciaux, tous artificiels, par leur mode même de production, et ne connût-on pas leur origine, deux propriétés qu'ils présentent assez généralement avertissent le chimiste qu'il a entre les mains un de ces corps nitrés ou azoïques : 1° ces corps se décomposent brusquement quand on les chauffe, et souvent avec explosion ; 2° ils émettent, lorsqu'on les détruit par la chaleur, des vapeurs nitreuses reconnaissables à leur ton rouge et à leur odeur douceâtre. Voici de la *dinitrobenzine* ; je la chauffe, elle fond et se défait brusquement en laissant le tube plein d'une vapeur rouge. Je prends d'autre part, sur cette lame de platine, un peu de picrate de potasse, je le chauffe, il fait explosion. C'est encore un corps nitré.

Dans ces cas, et pour les corps nitrés aussi bien que pour ceux qui ne le sont pas, l'azote se retrouve en calcinant la matière qu'on croit être azotée avec un peu de sodium ou de potassium. Je prends ici deux centigrammes de potassium, je les place au fond d'un petit tube et les recouvre d'un peu de la substance à examiner. Je chauffe au rouge sombre jusqu'à ce que le potassium se soit volatilisé à travers la matière carbonisée. Je reprends le tout par l'eau. En ajoutant à la liqueur trouble une goutte d'un sel ferreux, puis d'un sel ferrique, enfin en acidulant avec de l'acide chlorhydrique, j'obtiens du bleu de Prusse si la matière est azotée (*Lassaigne*). Dans ces conditions, en effet, l'azote passe à

[1] Mélange à parties égales de chaux et de soude caustiques.

l'état de cyanure de potassium qui donne du ferrocyanure de potassium et du bleu de Prusse en présence du mélange acide des sels ferreux et ferrique.

**Recherche du soufre.** — Un composé organique *sulfuré* chauffé en tube scellé à 180 ou 200 degrés avec de l'acide nitrique fumant, ou mieux, fondu au creuset d'argent avec un mélange de nitre ou de chlorate de potasse et de potasse caustique, s'oxyde complètement et tout son soufre est transformé en acide sulfurique et sulfate de potasse. La liqueur acide provenant de l'action de l'acide nitrique, ou celle qui résulte du produit de la calcination de la matière avec le nitre et la potasse reprise par un excès du même acide étendu, puis traitée par du chlorure de baryum, donne, si la matière organique était sulfurée, un précipité qui caractérise le soufre et qui permet même de doser cet élément d'après le poids du sulfate de baryte obtenu.

**Recherche du chlore, du brome, de l'iode.** — Les corps chlorés combustibles brûlent généralement avec une flamme bordée de vert. Voyez cette éprouvette pleine de chlorure de méthyle. J'allume, la flamme présente bien ce caractère. En même temps j'ai versé dans l'éprouvette du nitrate d'argent; il ne blanchissait pas avant la combustion, il précipite maintenant du chlorure d'argent caractéristique du chlore.

Généralement on caractérise cet élément en faisant brûler au bout d'un brin de papier ou d'une mèche de coton le corps qu'on soupçonne en contenir : on réunit les vapeurs de la combustion dans un verre préalablement mouillé d'eau distillée. La solution étendue de nitrate d'argent, avec laquelle on rince ensuite les parois de ce verre, indique aussitôt par le précipité de chlorure d'argent qu'il s'est fait de l'acide chlorhydrique durant la combustion. Ou bien, ce qui vaut mieux, on calcine comme je le fais ici, dans le fond d'un tube, un peu de la matière organique avec un excès de chaux vive exempte de chlore; on jette dans de l'eau distillée le produit de cette calcination, et l'on ajoute de l'acide nitrique étendu pour dissoudre l'excès de chaux; on filtre la liqueur et on l'additionne de nitrate argentique qui donne, si la matière contenait du chlore, un précipité blanc de chlorure d'argent caillebotté. Il en serait de même si elle eût contenu du brome ou de l'iode. Les propriétés du précipité argentique, solubilité ou insolubilité dans l'ammoniaque, couleur blanche ou jaune, etc., feront distinguer chacun de ces éléments.

**Recherche du phosphore.** — La recherche et le dosage du phosphore se font comme pour le soufre. On calcine la matière au creuset d'argent avec un peu de carbonate mélangé de chlorate ou de nitrate de potasse. Quand la substance organique a été détruite, on reprend le produit

par l'eau acidulée, on filtre, on ajoute du sel ammoniac, puis de l'ammoniaque jusqu'à alcalinisation, enfin on verse dans la liqueur une solution de sulfate de magnésie. Il se précipite bientôt, surtout par l'agitation, du phosphate ammoniaco-magnésien qui caractérise le phosphore et qui permet de le doser.

**Recherche des matières minérales.** — Les substances minérales fixes se retrouvent à l'état de cendres lorsqu'on soumet les matières organiques à une calcination ménagée. Toutefois plusieurs substances minérales peuvent ainsi disparaître, soit qu'on les volatilise (comme les chlorures), soit qu'on les réduise par le charbon (comme les phosphates, les oxydes de plomb, de mercure, etc.). Pour éviter ces causes de perte, la calcination doit se faire à la température du rouge à peine naissant, lentement, jusqu'à carbonisation seulement, et en vase clos. Lorsqu'il ne se dégage plus de fumées, on épuise le charbon par l'eau bouillante et l'on évapore la solution. Elle laisse déposer les chlorures et phosphates alcalins, qui sans ces précautions seraient volatilisés ou réduits et perdus. On complète alors au four à moufle, s'il est nécessaire, la calcination du charbon ainsi épuisé par l'eau de ses parties solubles. Il reste dans cette seconde phase de l'incinération les sels insolubles des oxydes alcalino-terreux, et les combinaisons des métaux lourds, si ces métaux existaient dans la substance examinée.

### ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES CORPS CONTENANT : CARBONE, HYDROGÈNE, OXYGÈNE.

**Dessiccation de la matière.** — Avant de procéder à l'analyse d'une substance, il importe de la dessécher d'abord complètement. Sans cette précaution, l'analyse tout entière serait faussée, tous les résultats devant être rapportés au poids réel de la matière et non à ce poids augmenté d'une proportion d'eau inconnue et variable. De plus, le dosage de l'hydrogène, toujours délicat, en serait profondément altéré, le poids de cet élément se déduisant, avons-nous dit, du poids de l'eau *formée durant la combustion.*

Pour obtenir une dessiccation complète de la matière à analyser, on la laisse séjourner plusieurs jours dans le vide sous une cloche à acide sulfurique; ou bien, si elle peut supporter la température de 100°, on la dessèche à l'étuve à eau de Gay-Lussac. On la pèse de temps à autre entre deux verres de montre, et l'on ne considère la dessiccation comme complète que lorsque cette matière ne perd plus de son poids. Si la substance est liquide et volatile, on la prive d'eau au contact direct de corps desséchants, potasse ou chlorure de calcium fondus, quelquefois au moyen du sodium lui-même. On la distille après qu'elle a subi le contact prolongé de ces corps, et l'on a le soin de perdre les premières

et dernières portions distillées. Quelquefois enfin on dessèche la substance dans un courant de gaz inerte, non oxydant et sec, à basse pression ou même dans le vide à chaud (Voir fig. 7).

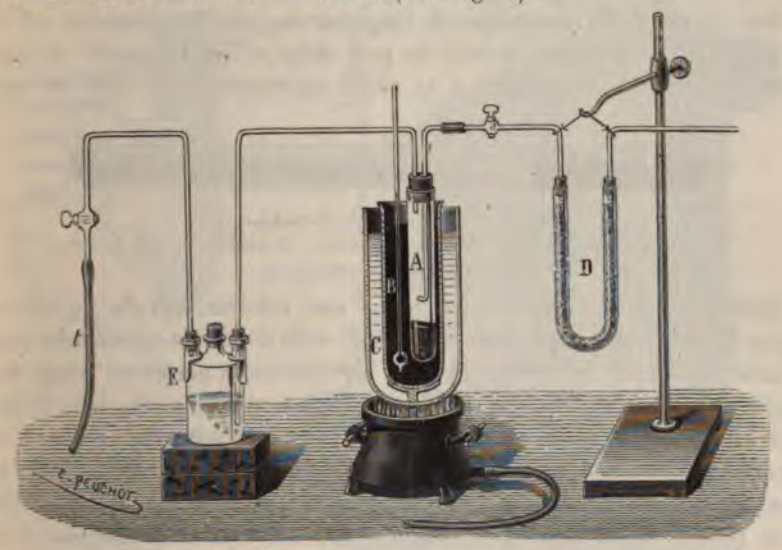



Fig. 7. — Dessiccation dans un gaz raréfié et sec.
A, tube contenant la matière à sécher. — B, bain de mercure avec son thermomètre. — C, bain d'huile. — D, tube dessécheur. — *t*, trompe à faire le vide.

**Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les matières qui ne contiennent que ces trois éléments.** — Après qu'on est assuré, comme il est dit plus haut, que la matière à analyser ne contient ni azote, ni soufre, ni phosphore, ni métaux, voici la marche que l'on suit pour doser le carbone et l'hydrogène dans les matières organiques. Pour bien fixer les idées, je prendrai un exemple. Soit à analyser cette substance blanche, cristalline, assez fusible. Je ne la sécherai pas à l'étuve à 100°, car elle y fond, émet une odeur et des vapeurs qui diminuent sans cesse son poids. Le point d'ébullition fixe de ce corps (182°) et sa cristallisation garantissent à la fois qu'elle est pure et exempte d'eau. Toutefois, et par excès de précaution, je l'ai laissée dans cette petite nacelle de platine durant 48 heures dans le vide sec. J'en avais pris approximativement 3 à 4 décigrammes. Je constate à la balance, après dessiccation, le poids de la nacelle pleine de sa substance. Elle pesait, vide, 12$^{gr}$,250 ; elle pèse actuellement 12$^{gr}$,584 ; la différence de ces deux poids donne celui de la matière à analyser, soit 0$^{gr}$,3340 [1]. Il

[1] La substance est quelquefois assez volatile pour qu'il y ait intérêt à la peser dans une petite ampoule de verre à long col que l'on glisse dans le tube ou dans la nacelle quand on va commencer la combustion.

faut généralement pour une analyse prendre de 2 à 4 décigrammes de matière.

D'autre part, j'ai préparé ici un tube de Bohême (fig. 8), ouvert aux deux bouts, de 75 centimètres de longueur environ. Son diamètre est tel que j'y puis introduire le bout du petit doigt et que la nacelle de platine A y circule librement. A la partie antérieure de ce tube et rem-

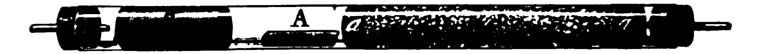



Fig. 8. — Détails du tube à combustion.
A, matière dans sa nacelle. — B, oxyde de cuivre. — C, rondelle de toile de cuivre.

plissant sa demi-longueur, j'ai placé une colonne d'oxyde de cuivre pur B, maintenue entre deux rondins de toile de cuivre *aa*. Le tube tout entier et l'oxyde qu'il contient sont préalablement portés au rouge sur une grille horizontale spéciale dite grille à analyse (fig. 9), dans le but de chasser toute humidité. Ceci fait, et par l'extrémité du tube qui ne contient pas l'oxyde, j'introduis rapidement la nacelle chargée de sa matière, et je replace en arrière le rondin C de toile de cuivre oxydée de 10 à 12 centimètres de longueur. Je fais arriver maintenant à la partie postérieure du tube à analyse un courant lent et continu d'oxygène préalablement purifié et séché dans de longues éprouvettes ou tubes en U, à potasse, et à ponce sulfurique (fig .9, *c*, *d*, *e*). Cet oxygène va servir, comme l'oxyde de cuivre, à transformer complètement en eau et acide carbonique l'hydrogène et le carbone de la substance à analyser.

Pour recueillir sans aucune perte les gaz qui se formeront durant la combustion, j'ai eu le soin, un peu avant l'introduction de la matière dans le tube de Bohême, d'adapter à sa partie antérieure une série de trois petits tubes placés à la file et préalablement pesés avec grand soin (fig. 9). Le premier, *hi*, dit *tube à eau* (fig. 9 et 10), contient de la ponce sulfurique destinée à dessécher les gaz qui proviendront de la combustion de la matière organique.

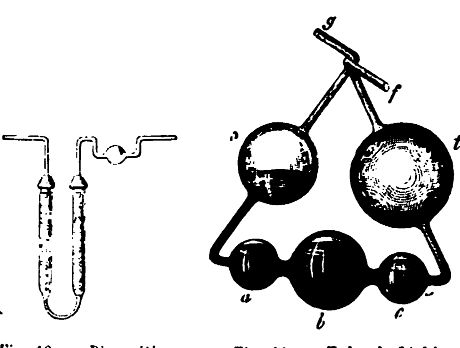



Fig. 10. — Disposition du tube à eau.

Fig. 11. — Tube de Liebig à acide carbonique.

L'augmentation de poids de ce tube donnera le poids de l'eau formée durant l'expérience. Le tube de forme contournée *k* (fig. 9 et 11) qui suit

le tube à eau se nomme *tube à boule de Liebig* ou *tube à acide carbo-*

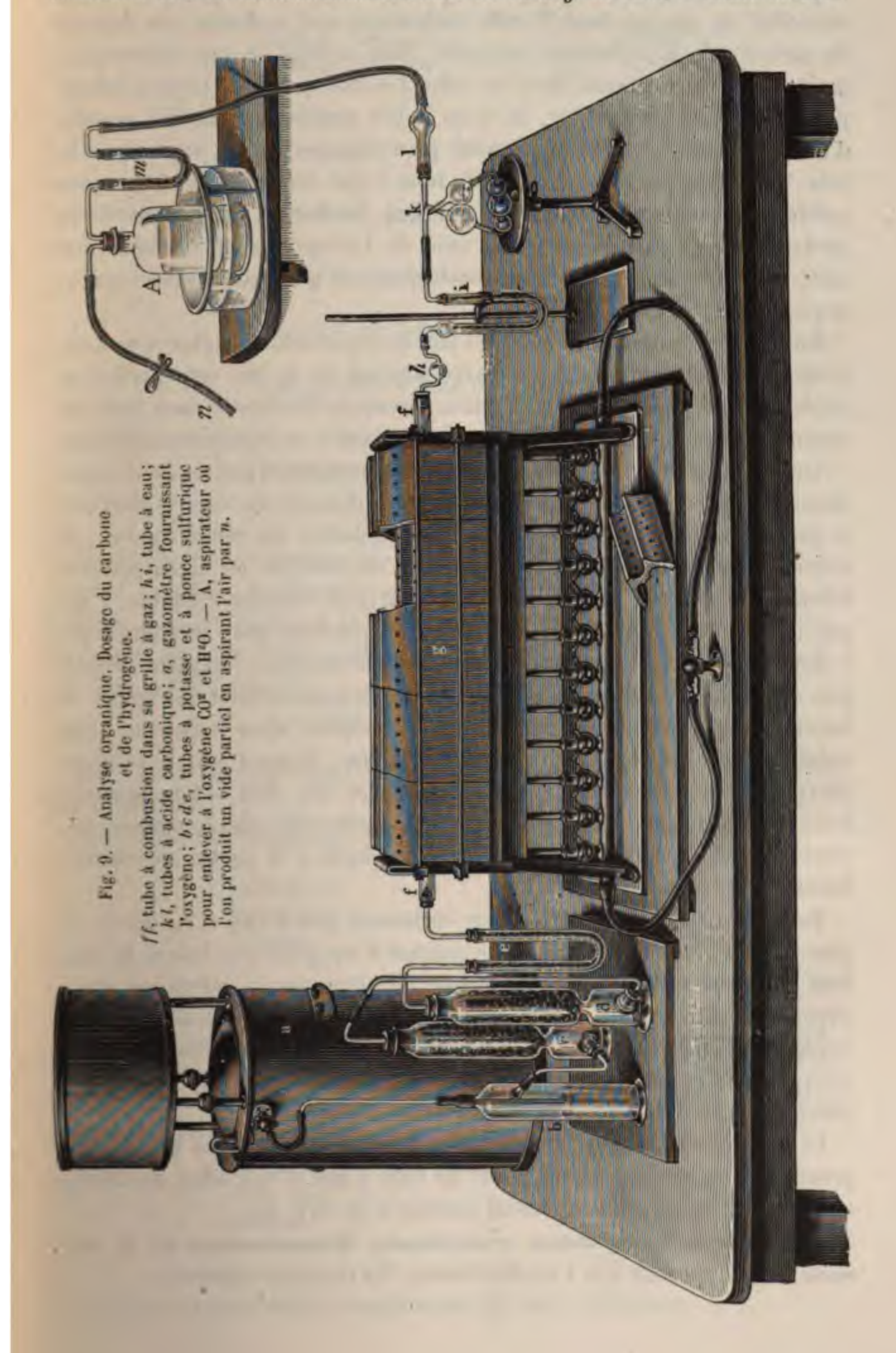


Fig. 9. — Analyse organique. Dosage du carbone et de l'hydrogène.

*ff*, tube à combustion dans sa grille à gaz; *hi*, tube à eau; *kl*, tubes à acide carbonique; *a*, gazomètre fournissant l'oxygène; *bcde*, tubes à potasse et à ponce sulfurique pour enlever à l'oxygène $CO^{2}$ et $H^{2}O$. — A, aspirateur où l'on produit un vide partiel en aspirant l'air par *n*.

*nique*. Il contient de la lessive de potasse à 1,30 de densité. Il sert à recueillir au passage tout l'acide carbonique qui se forme aux dépens du carbone de la substance analysée. Mais comme ce gaz carbonique, malgré son barbotement dans le tube à boule, pourrait encore échapper en minime proportion, et dans le but aussi de recueillir un peu d'humidité que la potasse aqueuse peut dégager, vous voyez que le tube de Liebig est suivi d'un petit tube *l* qui contient des fragments solides de potasse caustique récemment fondue. L'augmentation de poids de ces deux tubes réunis, tube de Liebig et tube à potasse qui suit, va nous donner après la combustion le poids de l'acide carbonique formé.

Enfin l'on termine tout l'appareil par un aspirateur A. Grâce à une colonne d'eau soulevée par une légère succion en *n*, un vide partiel se produit et les gaz de la combustion circulent librement dans tout cet ensemble compliqué de l'appareil sans tendance à se répandre au dehors.

Toutes les parties en étant parfaitement assujetties par de bons bouchons et tubes de caoutchouc, la colonne d'oxyde de cuivre placée à la partie antérieure du tube à combustion portée au rouge sombre, la matière pesée et introduite, et l'extrémité du tube par où elle a pénétré fermée de nouveau par son bouchon, on fait circuler à travers l'appareil un lent courant d'oxygène pur et sec, pendant que l'on commence à chauffer l'extrémité postérieure du tube par où arrive l'oxygène. Peu à peu on laisse la chaleur mordre sur cette portion du tube où repose la nacelle; la matière qu'elle contient se décompose alors lentement. Ses vapeurs, entraînées par le courant d'oxygène, passent sur la colonne d'oxyde de cuivre placée en avant et déjà rouge. Là, elles se transforment totalement en eau et acide carbonique qui, sortant du tube à combustion, vont s'absorber dans les tubes spéciaux placés à la partie antérieure, tubes que nous avons décrits.

Dans la nacelle, la matière se carbonise peu à peu : on élève de plus en plus la température, et le courant d'oxygène qui balaye le tout finit par brûler le restant du charbon. On juge que la substance organique est entièrement transformée dans les deux produits, *eau* et *acide carbonique*, qui vont servir à calculer sa composition, lorsque l'oxygène en excès, passant jusqu'au bout du tube qui termine tout l'appareil, rallume une allumette encore rouge de feu.

La combustion finie, on constate soigneusement à la balance de précision l'augmentation de poids du tube à eau et des tubes de Liebig et en U, et l'on procède au calcul comme il va être dit.

**Calcul de la composition centésimale. Détermination de la formule.** — Supposons que l'on ait obtenu les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Pris : *Matière sèche*. . . . . . . . . . | 0g 3340 |
| *Poids de l'eau* formée . . . . . . | 0,1944 |
| *Poids de* $CO^2$ formé . . . . . . . | 0,9401 |

On se rappellera que :

$CO^2$ contient 12 parties en poids de carbone sur 44. Soit les $\frac{3}{11}$ de son poids en carbone.

$H^2O$ contient 2 parties en poids d'hydrogène sur 18. Soit $\frac{1}{9}$ de son poids en hydrogène.

D'après ces données on trouve par le calcul :

$$\text{Poids de C} = 0{,}9401 \times \frac{3}{11} = 0^g 2564$$

$$\text{Poids de H} = 0{,}1944 \times \frac{1}{9} = 0{,}0216$$

| | |
|---|---|
| Total de C + H. . = | 0g 2780 |
| La matière pesait. . . . . | 0,3340 |
| Différence . . . . = | 0g 0560 |

La matière ne contenant pas d'autres éléments que *carbone, hydrogène* et *oxygène*, il s'ensuit que la différence entre le poids total de la matière, soit 0gr,3340, et la somme des poids *carbone + hydrogène*, somme égale à 0gr,2780, représente le poids de l'oxygène. Le poids de cet élément est donc de

$$0^g{,}3340 - 0^g{,}2780 = 0^g{,}0560.$$

Dans l'analyse organique élémentaire l'oxygène se dose toujours ainsi par différence.

Les 0gr,334 de substance analysée contenaient donc :

| | |
|---|---|
| *Carbone*. . . . . . . . . . . . | 0g 2564 |
| *Hydrogène*. . . . . . . . . . . | 0,0216 |
| *Oxygène*. . . . . . . . . . . . | 0,0560 |
| Total . . . . . | 0g 3340 |

Il faut rapporter maintenant cette composition de la substance analysée non plus à 0gr,334 de matière, mais à 100 parties en poids. Une simple règle de proportion nous amène à conclure qu'elle contenait pour 100 parties :

| | |
|---|---|
| *Carbone*. . . . . . . . . . . . | 76,76 |
| *Hydrogène*. . . . . . . . . . . | 6,46 |
| *Oxygène*. . . . . . . . . . . . | 16,78 |
| | 100,00 |

Telle est la composition centésimale de cette substance.

Mais comme il convient de représenter chaque corps par une formule qui indique non les poids relatifs des éléments qui le composent, mais les nombres de chacun des atomes (les symboles atomiques représentant d'ailleurs les poids relatifs de ces éléments d'après la table des nombres proportionnels), il faudra, pour calculer ces nombres relatifs d'atomes. diviser les poids ci-dessus par les poids atomiques de chacun des éléments. Cette division nous donnera le résultat suivant :

$$C = \frac{76,76}{12} = 6,39 \quad \text{ou, en divisant par } 1,045\ldots \quad 6,11$$

$$H = \frac{6,46}{1} = 6,46 \quad \text{ou,} \quad \text{id.} \quad \ldots \quad 6,18$$

$$O = \frac{16,78}{16} = 1,045 \quad \text{ou,} \quad \text{id.} \quad \ldots \quad 1,00$$

Les nombres 6,11... 6,18... 1,00 sont tels que multipliés par les poids atomiques respectifs du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène 12-1-16, ils reproduiraient les nombres de l'analyse centésimale ci-dessus. La formule brute de notre substance sera donc :

$$C^{6 \cdot 11}H^{6 \cdot 18}O^{1},$$

ou ce qui revient presque au même, et fait disparaître les nombres fractionnaires d'atomes :

$$C^{6}H^{6}O.$$

Traduite en poids, cette dernière formule indique que dans la substance analysée $6 \times 12 = 72$ de carbone sont unis à 6 d'hydrogène et à 16 d'oxygène. Elle correspond en composition centésimale à

| | |
|---|---|
| C. . . . . . . . . . | 76,93 |
| H. . . . . . . . . . | 6,40 |
| O. . . . . . . . . . | 16,67 |

au lieu des nombres trouvés :

| | |
|---|---|
| C. . . . . . . . . . | 76,76 |
| H. . . . . . . . . . | 6,46 |
| O. . . . . . . . . . | 16.78 |

Or l'expérience démontre que dans toute analyse organique le carbone obtenu est généralement trop faible : il y a toujours, en effet, des pertes de substance, souvent des impuretés minérales, etc. L'hydrogène est toujours fort ; on absorbe le plus souvent un peu d'eau dans les manipulations. Notre analyse reproduit ces causes d'erreur ; un léger manque de carbone, un peu trop d'hydrogène pour la formule adoptée, sont des

variations prévues. Cette formule est donc bien celle qui convient. C'est celle du phénol ou d'un multiple de ce corps, car tout multiple aurait la même composition. Nous reviendrons sur ce dernier point.

**Dosage de l'azote et des autres éléments dans les matières organiques azotées.** — On a déjà dit comment on caractérise l'azote dans les matières qui le contiennent.

Pour les corps azotés, deux analyses sont nécessaires : l'une pour doser le carbone et l'hydrogène, l'autre pour dozer l'azote.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène se fait comme dans le cas des matières non azotées. On suit pas à pas la même méthode ; on a seulement le soin de placer à la partie antérieure du tube à combustion, en avant de l'oxyde du cuivre, une colonne de 10 à 12 centimètres de cuivre, préalablement réduit de son oxyde par l'hydrogène, destiné à décomposer les dérivés oxygénés de l'azote qui pourraient se produire durant la combustion du corps azoté. La marche de l'analyse reste d'ailleurs la même et l'on peut même, avec quelques précautions qu'il serait un peu long d'exposer ici, commencer et finir cette analyse dans un courant continu d'oxygène.

Quant à l'azote, il doit être séparément dosé par une combustion spéciale. Ce dosage peut se faire par deux méthodes. L'une, que nous devons à Dumas, consiste à détruire totalement la matière organique par l'oxyde de cuivre et à recueillir l'azote libre. Son volume permet de calculer son poids. Cette méthode est commode, rapide, *et s'applique à tous les cas*. L'autre méthode, dite à la *chaux sodée*, est due à Will et Warentrapp. Elle est pleine d'embûches et ne peut être appliquée dans beaucoup de cas. Elle consiste, en principe, à mélanger intimement les substances azotées avec de la chaux sodée à calciner ce mélange dans un tube de verre vert, puis à recueillir et doser l'ammoniaque formée. Du poids de l'ammoniaque on conclut celui de l'azote correspondant. Cette méthode ne peut s'appliquer aux nitrites, nitrates, éthers nitreux et nitriques, corps nitrés, ni même à tous les cyanures, etc. Elle fausse dans tous les cas les résultats, *si l'on vient à trop chauffer*, l'ammoniaque pouvant se décomposer pour donner de l'azote et de l'hydrogène. Je me bornerai donc à signaler ici cette méthode trop souvent employée.

**Méthode de Dumas.** — Voici comment on met en pratique la *méthode de Dumas* pour le dosage de l'azote. On sèche et pèse la matière organique avec les précautions ci-dessus indiquées (p. 18). D'autre part, dans un tube de verre vert de 85 centimètres de long environ, bien propre et fermé par un bout, tandis qu'on a eu le soin de courber très légèrement l'autre extrémité, on introduit d'abord une colonne de carbonate de maganèse de 10 centimètres de long, puis une colonne d'oxyde de cuivre

pur, ensuite le mélange, intimement fait au mortier, d'oxyde de cuivre et de la matière à analyser pesée exactement. Au-dessus de ce mélange on verse encore de l'oxyde de cuivre pur, formant une colonne d'au moins 20 centimètres; enfin on termine le remplissage du tube par une colonne de cuivre réduit de 10 à 12 centimètres de long (fig. 12). Ces dispositions prises, on assujettit à l'extrémité du tube à combustion, grâce à un bon bouchon de caoutchouc, un tube recourbé destiné à conduire les gaz qui se dégageront, sous une cloche placée sur la cuve à

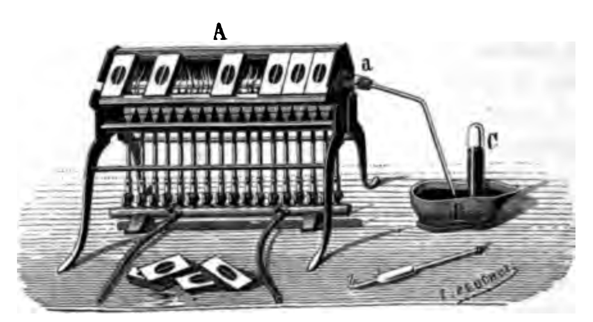



Fig. 12. — Dosage de l'azote (Méthode de Dumas).
A, tube dans sa grille à combustion. — C, gaz azoté recueilli.

mercure. S'il est nécessaire, le tube à combustion est enveloppé d'une feuille de clinquant qui le protège contre les coups de feu. Tout étant ainsi préparé, on commence à chauffer d'abord la partie postérieure du tube; le carbonate de manganèse qu'on y a placé se décompose et donne un courant d'acide carbonique. Celui-ci chasse devant lui l'air du tube à combustion, qui bientôt ne contient plus que le gaz carbonique. On s'en assure en recueillant 10 à 15 bulles du gaz qui se dégage dans un petit tube contenant de la lessive de potasse. Si le gaz disparaît absolument, c'est qu'il n'y a plus d'air dans l'appareil. On fait alors arriver le bec du tube à dégagement sous la cloche destinée à recueillir le gaz, cloche posée sur le mercure qui la remplit, et où l'on a eu le soin de faire au préalable arriver, au moyen d'une pipette courbe, 30 à 40 centimètres cubes de potasse caustique. Cette solution alcaline vient surnager le mercure.

Tout est dès lors prêt pour commencer la combustion. On cesse de chauffer le carbonate de manganèse, et l'on commence à chauffer le tube d'avant en arrière. On porte successivement au rouge sombre le cuivre réduit, et en même temps, les deux colonnes d'oxyde de cuivre pur entre lesquelles est placé le mélange de matière et d'oxyde. Lorsqu'on est arrivé à enclaver ainsi la matière entre deux colonnes d'oxyde portées au rouge, on commence à la chauffer à son tour lentement et avec prudence. Comme dans le cas des matières non azotées, le carbone et l'hydrogène sont transformés en acide carbonique et en eau;

mais l'azote, inapte dans ces conditions à contracter aucune combinaison, se dégage à l'état de liberté.

Vous voyez maintenant qu'un gaz commence, en effet, à se dégager dans la cloche à mercure. Il n'est plus entièrement absorbé par la potasse. L'acide carbonique et l'eau se perdent dans la solution alcaline, seul l'azote reste à l'état gazeux. Quand j'aurai porté au rouge tout le mélange de matière organique et d'oxyde, je chaufferai de nouveau le carbonate de manganèse. J'ai eu le soin d'en ménager, en effet, une partie pour la fin de la combustion. En se décomposant il reproduira de l'acide carbonique, et celui-ci balayant le tube, entraînera tout l'azote qui y reste encore et le fera passer ainsi tout entier dans la cloche à gaz destinée à le recueillir.

La combustion terminée, il ne reste plus qu'à procéder à la mesure du volume du gaz azote et à en conclure le poids. Pour cela je transvase sous l'eau, dans une cloche graduée en dixièmes de centimètre cube, le gaz recueilli; je laisse quelque temps séjourner cette cloche dans une grande éprouvette pleine d'eau et contenant un thermomètre. Le gaz azote va prendre à la fois la température de l'eau et l'état hygrométrique correspondant au degré marqué par le thermomètre. Au bout d'une heure je ferai la lecture du volume avec les précautions usitées pour la mesure des gaz, en ayant soin de placer sur le même plan les niveaux de l'eau de la cuve et celui du ménisque inférieur du gaz.

**Comment on passe du volume au poids de l'azote.** — Soit V le volume observé exprimé en centimètres cubes à la température de l'expérience. Soit H la pression atmosphérique, $t$ la température du gaz et $f$ la tension de vapeur d'eau correspondant à cette température, tension donnée par les tables de Regnault.

Si l'on représente par le symbole $V_{0:760}$ le volume d'un gaz sec à 0 degré et 760 millimètres de pression, par V le volume d'azote obtenu, mesuré à $t$ degrés, à la pression H, et dans un état d'humidité exprimé par la tension de vapeur $f$ correspondant à $t$, on sait qu'il existe entre $V_{0:760}$ et V la relation suivante :

$$V_{0:760} = \frac{V}{1 + 0,00367\,t} \times \frac{H - f}{760}.$$

Si dans cette équation l'on remplace les symboles V, H, $t$ et $f$ par le volume en centimètres cubes obtenu, la hauteur barométrique observée, la température lue sur le thermomètre et la tension de vapeur d'eau correspondant à cette température, on obtiendra par le calcul le vrai volume de l'azote tel qu'il eût été lu si la mesure avait été faite à 0 degré, à la pression normale de $760^{mm}$ et pour un gaz sec. Or, l'on sait que dans ces conditions 1 centimètre cube d'azote pèse $0^{gr},001256$; le volume

ci-dessus calculé $V_{0:760}$, exprimé en centimètres cubes, multiplié par le poids du centimètre cube d'azote $0^{gr},001256$, donnera donc le poids de l'azote contenu dans la totalité de la matière analysée (1).

On a maintenant tout ce qu'il faut pour en calculer la composition centésimale et la formule. En effet, une première analyse avait donné les poids *carbone et hydrogène;* par une seconde combustion spéciale nous venons de déterminer celui de *l'azote*. L'ensemble de ces trois poids doit être égal à celui de la matière analysée si celle-ci ne contenait que les trois éléments, carbone, hydrogène, azote. S'il y a un déficit, c'est que la matière était oxygénée, et le poids d'oxygène est égal à la différence entre la somme des éléments dosés et le poids total.

Il ne reste plus qu'à calculer la composition centésimale de la substance et à en déduire la formule. On suit pour cela les règles qui ont été indiquées pour les matières non azotées.

---

# TROISIÈME LEÇON

## DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES. — DENSITÉS DE VAPEURS

**Importance de la détermination du poids relatif des molécules.** — Nous savons maintenant non seulement séparer, grâce à l'analyse immédiate, les diverses espèces chimiques, mais aussi, pour chacune d'elles, calculer leur composition centésimale et déterminer les nombres ***relatifs*** d'atomes de carbone, oxygène, hydrogène, azote, que contiennent ces substances. Il nous faut aller plus loin, et mesurer les grandeurs relatives des véritables unités organiques, les molécules. Ces grandeurs re-

(1) Pour la rapidité des calculs, voici un tableau indiquant la valeur de $h$ (tension de la vapeur d'eau) et celle du dénominateur $760 \times (1 + 0,00367\,t)$ pour les températures $t$ les plus courantes des analyses.

| $t°$ | $760\,(1 + 0,00367\,t)$ | $h$ |
|---|---|---|
| | m.m | m.m. |
| 12° | 795,5 | 10,5 |
| 13 | 796,3 | 11,2 |
| 14 | 799,1 | 11,9 |
| 15 | 801,8 | 12,7 |
| 16 | 804,6 | 13,5 |
| 17 | 807,4 | 14,4 |
| 18 | 810,2 | 15,3 |
| 19 | 813,0 | 16,3 |
| 20 | 815,8 | 17,4 |
| 21 | 818,6 | 18,5 |
| 22 | 821,4 | 19,7 |
| 23 | 824,1 | 20,9 |
| 24 | 826,9 | 22,2 |

latives se nomment *les poids moléculaires*. Ces poids s'expriment par rapport à celui de l'une d'elles choisie comme terme de comparaison. En fait, les *poids moléculaires* indiquent les plus petites quantités relatives de matière que l'on puisse concevoir comme représentant un édifice organique complet. Ce sont aussi les plus petites quantités que l'on puisse supposer s'unir dans les diverses combinaisons qui résultent des divers dédoublements ou qui entrent en conflit dans les doubles décompositions qui constituent les réactions chimiques.

Remarquons que les formules suivantes,

$CH^2O$
$C^2H^4O^2$
$C^3H^6O^3$
$C^4H^8O^4$
$C^5H^{10}O^5$
$C^6H^{12}O^6$
etc.

répondent à la même composition centésimale. Calculées en poids, elles répondraient toutes à la composition du *sucre de raisin*. De ces diverses formules celle qu'il convient d'adopter pour représenter ce sucre, est celle qui représentera le mieux les diverses transformations que subira cet édifice moléculaire sous l'action des réactifs. Expliquons notre pensée. De la substance représentée par $CH^2O$, on conçoit qu'on ne puisse directement retirer de dérivés contenant plus d'un atome de carbone ou d'oxygène; de celle que symbolise la formule $C^6H^{12}O^6$, on peut s'attendre à voir résulter, lors de la dislocation par les réactifs de cet édifice moléculaire plus complet, des composés en 6, 5, 4, 3, 2, 1 atome de carbone. Il est donc important de fixer la vraie formule qui symbolise le mieux l'ordre de complication moléculaire relatif et qui fait aussi le mieux prévoir les dérivés de chaque substance. On conçoit d'ailleurs que si nous représentons en chimie minérale les molécules d'eau, d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque, d'acide carbonique, etc., par

$H^2O$ $HCl$ $AzH^3$ $CO^2$,

ayant entre elles une commune mesure et répondant au système qui tr... duit le mieux leurs analogies réciproques, la représentation des molécules organiques doive être en accord avec ce système, car les réactions mutuelles des corps minéraux et organiques sont sans cesse à considérer.

La détermination des poids moléculaires est fondée sur les considérations suivantes :

On sait que l'on appelle *atome*, en chimie minérale, la plus petite quantité de matière élémentaire qui puisse être conçue comme existant

dans une molécule ou passer d'une combinaison à une autre *sans jamais se dédoubler*.

Si nous considérons les combinaisons suivantes du carbone :

*Oxyde de carbone; oxychlorure de carbone; acide carbonique; gaz des marais*, etc., les formules

$$CO \qquad COCl^2 \qquad CO^2 \qquad CH^4$$

seront les symboles les plus simples permettant de représenter ces corps. La quantité absolue de carbone contenue dans chacune de ces molécules est la même; en effet, d'après la table des poids atomiques rapportés à H = I, dans CO, comme dans $CO^2$ ou dans $CH^4$, il y a 12 de carbone. Or la formule $CH^4$ qui représente le formène ou gaz des marais ne saurait être simplifiée. On pourrait, il est vrai, prenant pour le poids de l'atome de carbone le quart de 12 ou 3, représenter par C ce poids de carbone et écrire dès lors le gaz formène CH, mais cette formule ainsi simplifiée n'exprimerait plus les faits, car dans le gaz des marais on peut successivement remplacer l'hydrogène par quarts et obtenir par exemple le chlorure de méthyle qui contient les $\frac{3}{4}$ de l'hydrogène du gaz des marais. Il y a donc dans l'unité moléculaire de ce gaz 4 atomes d'hydrogène successivement remplaçables et l'on devrait, pour conserver la valeur C = 3, représenter ce gaz par la formule $C^4H^4$. Mais dans ce corps, pas plus que dans CO ou $CO^2$, le carbone n'a jamais pu être remplacé ni par quart, ni par moitié. Il l'est toujours en totalité. On est donc conduit à admettre qu'il n'y a qu'un atome de carbone dans tous ces dérivés et dans le gaz des marais que l'on écrit $CH^4$ comme il est dit ci-dessus.

C'est par des considérations analogues qu'on a dressé la table des autres poids atomiques.

Cette table ayant été ainsi constituée, si l'on exprime en formules de la façon la plus simple la composition des corps gazeux usuels, on obtiendra une liste telle que celle qui suit :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H^2O$ . . . | $H^2S$ . . . | HCl . . . | HBr . . . | $SO^2$ . . . | $SO^3$ |
| $AzH^3$ . . . | $Az^2O$ . . . | AzO . . . | $AzO^2$ . . . | CO . . . | $CO^2$ |
| $SiH^4$ . . . | $ZnCl^2$ . . . | $HgCl^2$ . . | $Fe^2Cl^6$ . . . | etc. | |

Ces formules sont telles qu'elles représentent ces divers corps en expriment le mieux les transformations, et donnent la mesure des quantités relatives suivant lesquelles se font leurs remplacements réciproques.

**Loi des volumes moléculaires.** — Ces symboles représentent donc le plus simplement possible les molécules des composés ci-dessus, et, pour chacun d'eux, le poids résultant de la somme des poids atomiques des éléments qui entrent dans leur molécule sera le *poids moléculaire* de ces corps.

Or on a remarqué, depuis Gay-Lussac, que le poids moléculaire de tous ces composés, lorsqu'il a été déterminé par les considérations d'analogie et de remplacements réciproques dans les diverses combinaisons où ils peuvent entrer, *occupe toujours le même volume de vapeur*. Soient les formules HCl, CO, $CO^2$, qui représentent le plus simplement les trois gaz : acide chlorhydrique, oxyde de carbone, acide carbonique. Leurs poids moléculaires respectifs résultant de la somme des poids de leurs atomes sont les suivants :

| | | Poids moléculaires. |
|---|---|---|
| pour HCl. . . | H = 1 ; Cl = 35,5 | 36,5 |
| pour CO . . . | C = 12 ; O = 16 | 28,0 |
| pour $CO^2$. . . | C = 12 ; $O^2$ = 32 | 44,0 |

Si nous prenons 36,5 grammes, ou 36,5 milligrammes de HCl ; 28 grammes ou 28 milligrammes de CO ; 44 grammes ou 44 milligrammes de $CO^2$, et que nous mesurions ces gaz sous la même pression et à la même température, *nous aurons dans les trois cas le même volume pour chacun de ces gaz.*

Si l'on prend successivement un poids de tous les corps égal au poids moléculaire résultant de la somme des poids des atomes qui entrent dans leur formule déterminée d'après les considérations ci-dessus rappelées, et si l'on transforme ce poids en gaz ou en vapeur, il *occupera toujours le même volume* à la même température et sous la même pression. Si l'on exprime tous les poids atomiques par rapport à H = 1, ce volume sera à 0° et 760$^{mm}$ de 22$^{lit}$,34. Il remplira cette grande bonbonne de 22$^{lit}$,34. Cette capacité sera donc comme une mesure commune du volume occupé par chacun des poids moléculaires et pour chaque corps le nombre de grammes de sa vapeur qui la remplirait à 0° et 760$^{mm}$ sera aussi le nombre exprimant son poids moléculaire. Prenons un exemple. Voici de l'acide sulfureux gazeux $SO^2$. Son poids moléculaire, déduit de sa formule, serait $32 + 2 \times 16 = 64$. Le poids du litre de ce gaz est de 2$^{gr}$,866. Donc 64 grammes de $SO^2$ occuperont $\frac{64}{2,866} = 22^{lit},2$. C'est-à-dire que 22$^{lit}$,2 de $SO^2$ pèseront 64 grammes. 64 est, en effet, le chiffre de son poids moléculaire. Le même calcul pourrait se faire pour toutes les molécules vaporisables ou gazeuses.

Voici donc une grande loi naturelle que j'exprime comme il suit :

En tenant compte de toutes les analogies chimiques et des poids relatifs suivant lesquels se font les remplacements moléculaires récipro-

ques, si l'on représente, en chimie minérale, la molécule des corps composés par les formules les plus simples, *les poids moléculaires, calculés d'après ces formules, et réduits en vapeur, occuperont toujours le même volume.*

**Égalité du nombre de molécules dans le même volume de tous les gaz ou vapeurs. Relation entre les poids moléculaires et les densités de vapeur.** — Au lieu d'exprimer les poids moléculaires en grammes, si nous les exprimions en milligrammes, ils continueraient à occuper tous le même espace, qui serait cette fois mille fois plus petit, et si nous arrivions à la fraction de milligramme qui représente *le vrai poids* d'une seule de ces molécules, HCl par exemple, c'est-à-dire le poids d'un seul atome d'hydrogène et d'un seul atome de chlore, à ce moment cette fraction de milligramme réduite en vapeur occuperait un très petit volume V, et toutes les autres molécules occuperaient aussi ce même volume V, car ces poids, quelque petits qu'ils soient, s'ils restent dans les rapports de leurs poids moléculaires, doivent toujours occuper à l'état de vapeur le même volume. Or ce petit volume V qui ne contient qu'une seule molécule d'acide chlorhydrique HCl, en contiendra aussi une seule des autres gaz. Il ne pourrait en contenir, en effet, deux ou plus, sinon les poids de 2, 3..., molécules de ces gaz occupant ce volume V occuperaient le même volume que celui qu'occupe la molécule unique HCl, ce qui est contraire au principe que les poids proportionnels à chacune des molécules réduits en vapeur occupent toujours le même volume. Il s'ensuit que sous ce petit volume V commun à toutes, toutes les vapeurs n'auront plus qu'une molécule, que pour un volume double elles en auront 2, pour un volume centuple, 100, etc., en un mot que dans un même volume de vapeur il y aura toujours le même nombre de molécules de tous les gaz. Voilà la grande découverte relative à la constitution des gaz que vers 1813 Avogrado, et en 1814 Ampère, ont l'un et l'autre faite en s'appuyant, le premier sur les propriétés chimiques, le second sur des considérations relatives à la constitution physique des gaz. (Voir Tome I, 4e *leçon.*) Si l'on appelle *molécules* les plus petites quantités de matière dont on puisse exprimer les mutuels remplacements par des équations chimiques, mais que l'on ne saurait sans les détruire diviser davantage par les agents physiques, nous dirons que tous les corps en contiennent le même nombre sous le même volume, à l'état de gaz ou de vapeur, à la même température et sous la même pression.

Puisque sous le même volume tous les gaz contiennent le même nombre de molécules, il s'ensuit que le poids de l'unité de volume est proportionnel au poids moléculaire, ou réciproquement que les poids moléculaires sont entre eux comme les densités des gaz ou des vapeurs.

Dans la série des considérations délicates que nous venons d'exposer,

nous avons toujours considéré les poids relatifs des molécules composées, c'est-à-dire des plus petites particules de matière qui puissent être séparées les unes des autres par les agents physiques ou chimiques. Mais si l'on voulait comparer la densité d'un corps composé à celle d'un corps simple, l'un et l'autre pris à l'état gazeux, on constaterait que ces densités ne sont pas entre elles comme le poids moléculaire du composé est à celui de l'atome du corps simple. La proportionnalité serait, au contraire, rétablie si l'on comparait le poids moléculaire au double du poids de l'atome. En effet, considérons les nombres suivants :

*Densité de* $CO^2$ = 1,529
*Densité de* CO = 0,967
*Densité de* O = 1,1056

D'après les considérations ci-dessus, on doit avoir et l'on a :

| 1,529 | : | 0,967 | :: | 44 | : | 28 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Densité du gaz $CO^2$. | | Densité du gaz CO. | | Poids moléc. de $CO^2$. | | Poids moléc. de CO. |

Mais si les poids des molécules sont proportionnels à leurs densités il ne s'ensuit pas que la proportionnalité doive subsister entre les poids de ces molécules, véritables unités physiques, et ceux des atomes, dernières subdivisions de la matière que les réactions chimiques seules nous font concevoir comme se transportant d'une combinaison à une autre, mais qui ne peuvent exister isolés. Aussi n'a-t-on pas le droit d'écrire :

| 1,529 | : | 1,1056 | :: | 44 | : | 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Densité du gaz $CO^2$. | | Densité de O. | | Poids moléc. de $CO^2$. | | Poids atomique. de O. |

Cette proportion n'existe pas. Pour rétablir la proportionnalité numérique et expérimentale, il faut prendre le double du poids de l'atome d'oxygène. On aura en réalité :

| 1,529 | : | 1,1056 | :: | 44 | : | $16 \times 2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Densité de $CO^2$. | | Densité de O. | | Poids moléc. de $CO^2$. | | Double poids atom. de O. |

Des considérations et des calculs analogues se vérifieraient pour presque tous les autres corps simples. Pour remplir d'oxygène $22^{lit},34$, il ne faudra pas 16 grammes de ce gaz ou son poids atomique, mais bien $2 \times 16 = 32$ grammes d'oxygène. Il ne faudra pas $35^{gr},5$ de chlore, mais 71 grammes. Il ne suffira pas de 1 gramme d'hydrogène, il en faudra 2 grammes ou son double poids atomique. Or comme les corps simples à l'état de gaz ou de vapeur ont toutes les propriétés physiques des gaz composés, qu'ils se dilatent de la même quantité par la chaleur et se

compriment de même, Avogrado et Ampère en ont conclu qu'ils avaient la même constitution physique que les gaz composés, et que leurs *dernières particules physiques élémentaires étaient des molécules et non des atomes*. Nous venons aussi de voir, d'après les rapports qui existent entre les densités de ces gaz simples et les poids de leurs atomes, que généralement les molécules dernières des corps élémentaires réduits à l'état gazeux contiennent deux atomes ([1]). C'est là une nouvelle conséquence des observations précédentes sur la densité et à la constitution des gaz simples comparés aux gaz composés, conséquence que rien *a priori* ne pouvait faire prévoir. A cette loi singulière que chaque molécule ou particule physique dernière de tous les gaz simples contient deux atomes, on ne connaît que peu d'exceptions. Le *soufre* à 500° contient 6 atomes, c'est-à-dire que sa densité de vapeur comparée à celle de l'eau ou de l'acide chlorhydrique est trois fois trop forte ([2]). Le *phosphore* et l'*arsenic* ont une densité deux fois trop forte. Leurs poids moléculaires doivent donc être exprimés par les symboles $Ph^4$ et $Az^4$; chaque molécule contient 4 et non 2 atomes. Le *mercure*, le *zinc* et le *cadmium* ont une densité 2 fois trop faible, ce qui veut dire qu'à l'état gazeux ces corps ne contiennent qu'un atome pour chacune de leurs molécules qui doivent être dès lors représentées par Hg, Zn et Cd.

Toutes ces considérations ont passé de la chimie minérale à la chimie organique. On a observé, en effet, qu'à une distance suffisante de leurs points d'ébullition les substances organiques vaporisables avaient toutes les propriétés des gaz minéraux et par conséquent contenaient comme eux le même nombre de molécules ultimes. Comme en chimie minérale, ces poids moléculaires ainsi déterminés d'après les densités de vapeurs de ces substances organiques, jouissent de la propriété de s'équivaloir dans les combinaisons, de se remplacer mutuellement volume à volume. Les formules :

$$C^2H^4 \;\; . \; . \; . \;\; C^2H^2 \;\; . \; . \; . \;\; C^2H^4O \;\; . \; . \; . \;\; CH^4$$

expriment des poids moléculaires équivalents, et représentent le même volume de vapeur que les poids correspondants aux symboles

$$CO \;\; . \; . \; . \;\; CO^2 \;\; . \; . \; . \;\; HCl \;\; . \; . \; . \;\; H^2O \;\; . \; . \; . \;\; H^2 \;\; . \; . \; . \;\; Cl^2$$

([1]) Avogrado et Ampère sont arrivés à la même conclusion en se fondant sur les considérations relatives au mode de combinaison des gaz entre eux, qui force à admettre la division de la dernière particule d'oxygène, d'hydrogène, de chlore, dans l'union de l'oxygène à l'hydrogène, du chlore à l'hydrogène, etc., *lorsqu'on accepte que tous les gaz simples ou composés ont le même nombre de particules physiques*. (Voir Wurtz, Théorie atomique, p. 26 et 27.)

([2]) Cette densité redevient normale au-dessus de 800 degrés, ce qui revient à dire que si l'on exprime les molécules d'eau ou d'acide chlorhydrique par $H^2O$ et HCl, la molécule de soufre sera vers 500° exprimée par 6S.

les poids relatifs que ces formules représentent peuvent se remplacer mutuellement au sein des édifices moléculaires organiques.

**Proportionnalité des poids moléculaires aux densités de vapeur.** — Il reste donc établi qu'en chimie organique, comme en chimie minérale, les vapeurs de tous les corps contiennent sous le même volume le même nombre de molécules, ou que les *poids moléculaires des corps organiques sont proportionnels aux densités de vapeurs.*

Soient D la densité gazeuse d'un corps minéral ou organique, $d$ la densité d'un corps simple à l'état gazeux, *densités exprimées par rapport à celle de l'air prise pour unité;* soient P le poids moléculaire du corps organique et $a$ le poids de l'atome du corps simple, on aura, d'après les précédentes considérations :

$$\frac{D}{d} = \frac{p}{2a} \quad \text{ou} \quad P = \frac{2Da}{d} \qquad (\alpha)$$

Si nous prenons l'hydrogène comme corps simple, $a$ est dans ce cas égal à 1, et $d = 0,0693$ ; la formule ($\alpha$) deviendra donc :

$$P = D \times \frac{2}{0,0693} \quad \text{ou} \quad P = D \times 28,88 \qquad (\beta)$$

Il suit de l'équation ($\beta$) que le poids moléculaire d'un corps simple ou composé est égal à la densité D de sa vapeur prise par rapport à l'air, multipliée par le nombre constant 28,88 si tous les poids atomiques sont rapportés à celui de l'hydrogène pris pour unité.

Vérifions cette équation ($\beta$) pour quelques corps.

Soit d'abord l'acide carbonique, D'après des considérations d'ordre chimique, on adopte pour ce gaz la formule $CO^2$, d'où le poids moléculaire $P = 44$. Or en appliquant à la recherche de P l'équation ($\beta$) ci-dessus, on a bien, en effet, 44 pour ce poids atomique :

$$\underset{\text{Poids moléc. cherché.}}{P} = \underset{\text{Densité de } CO^2.}{1,529} \times \underset{\text{Nombre constant}}{28,88} = 44,1$$

Pour le chlore, la formule $Cl^2$ exprime la molécule dont le poids est 71. Par la règle ($\beta$) ci-dessus l'on a pour ce poids moléculaire :

$$\underset{\text{Poids moléc. cherché.}}{P} = \underset{\text{Densité du chlore.}}{2,45} \times \underset{\text{Nombre constant.}}{28,88} = 71$$

L'acétylène $C^2H^2$ a le poids moléculaire 26 d'après les considérations tirées de ses transformations chimiques. Par la règle ci-dessus l'on a :

$$\underset{\text{Poids moléc. cherché.}}{P} = \underset{\text{Densité de l'acétylène.}}{0,91} \times \underset{\text{Nombre constant.}}{28,88} = 26,2$$

Réciproquement, soit à obtenir la densité D d'une vapeur lorsqu'on

connaît son poids moléculaire. L'équation (3) résolue par rapport à D donne :

$$D = \frac{P}{28,88}.$$

Ainsi pour la benzine, $C^6H^6$, on a $P = 78$, donc sa densité sera :

$$D = \frac{78}{28,88} = 2,70,$$

qui est, en effet, la densité de la benzine prise par rapport à l'air.

On voit l'importance qu'ont les densités de vapeur pour la détermination des poids moléculaires et de la vraie formule des corps.

**Détermination des densités de vapeur. Principes généraux.** — L'on sait qu'on nomme densité d'un gaz ou d'une vapeur le rapport qui existe entre le poids d'un certain volume de cette vapeur et le poids d'un même volume d'air pris à la pression et à la température de la vapeur considérée. La densité d'une vapeur est donc un rapport qui peut changer avec les diverses températures, car si son coefficient de dilatation croît plus vite que celui de l'air, sa densité diminuera ; elle augmentera au contraire si son coefficient de dilatation croît moins vite que celui de l'air. Toutefois, Gay-Lussac ayant observé que *tous les gaz et vapeurs, à une certaine température assez éloignée de leur point de liquéfaction, ont à peu près le même coefficient de dilatation ou de contraction*, il s'ensuit que la densité de vapeur d'une substance, c'est-à-dire le poids spécifique de son volume de vapeur par rapport au poids spécifique de l'air pris sous la même pression et à la même température, est à peu près invariable.

Cette observation permet de réduire, par le calcul, les densités de vapeur prises à une température $t$ à ce qu'elles seraient si elles avaient été prises à 0° et à 760$^{mm}$. On leur attribue alors le coefficient de dilatation ou de contraction de l'air, auquel on compare leur poids spécifique dans les mêmes conditions de température et de pression.

**Méthode de Gay-Lussac. Modification d'Hofmann.** — Voici un tube gradué A (fig. 13), de 80 centimètres de long environ, rempli de mercure sec et chauffé par de la vapeur d'eau ou d'un liquide bouillant à température plus élevée. Cette vapeur circule dans un manchon qui entoure le tube. J'introduis par le bas dans le tube gradué un poids connu P d'éther contenu dans une ampoule très mince représentée ici au milieu de la figure en grandeur naturelle. La tension du liquide fait ouvrir presque aussitôt cette ampoule, et la vapeur d'éther occupe le volume de V centimètres cubes dans le tube gradué. Ce volume V est à $t°$ (à 100 degrés ici) et à une pression $H - h$ (H hauteur barométrique ; $h$ hauteur du mercure soulevé dans le tube). Le volume V, mesuré à

0 degré et à 760 millimètres de pression, serait par conséquent :

$$V_{0:760} = V\,\frac{H-h}{760} \times \frac{1}{1+0{,}00367\,t}.$$

Or, on sait que le centimètre cube d'air pèse à 0° et 760 millimètres 0gr,001293. Ce chiffre multiplié par le volume $V_{0:760}$, calculé d'après l'équation précédente, donne le poids de l'air qui a $t$ degré, et $H-f$ de pression remplirait le volume V. Il suffit de diviser P, le poids connu de la matière employée exprimé en grammes, par $p$, le poids de l'air qui vient d'être ainsi calculé, pour obtenir la densité de vapeur à $t$ degrés.




Fig. 13. — Appareil d'Hofmann pour les densités de vapeur par la méthode de Gay-Lussac.
A, tube à vapeurs gradué. — B, cuve à mercure. — C, vase distillatoire dont les vapeurs réchauffent A.

**Méthode de Dumas.** — La méthode précédente s'emploie particulièrement pour les corps qui bouillent au-dessous ou peu au-dessus de 100°, ainsi que pour ceux dont on n'a que de petites quantités ou dont la pureté n'est qu'approximative. S'ils bouillent de 100 à 250° et si leur pureté est suffisante, on peut s'adresser à la méthode de Dumas.

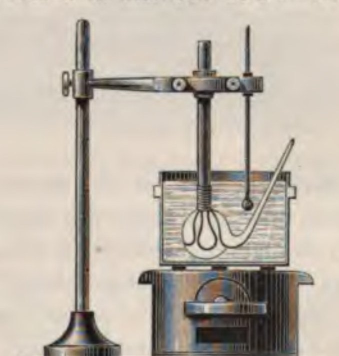


Fig. 14. — Densités de vapeur (méthode de Dumas).

Un ballon de verre (fig. 14) de 250 à 350 centimètres cubes, bien sec et à pointe effilée ouverte, est pesé très exactement. En le chauffant d'abord un peu, puis en plaçant sa pointe dans le liquide dont on va prendre la densité, on en fait pénétrer un peu dans le ballon. On le fixe alors à un support spécial, on le porte dans un bain d'eau, d'huile ou d'alliage, puis on le chauffe à la température de T, qui doit rester constante autant que possible et en excès notable sur la tempé-

rature à laquelle bout le liquide. Celui-ci distille, et sa vapeur chassant l'air remplit bientôt le ballon. Ceci fait, et sans retirer le ballon du bain, on en ferme la pointe à la lampe, on note la température finale T ainsi que la pression atmosphérique H. On retire alors le ballon, on le lave exactement, on le laisse refroidir et on le pèse. On obtient ainsi un poids supérieur à la première pesée. Cet excès de poids est égal au poids de la vapeur diminué de celui de l'air que contenait le ballon et que la vapeur a chassé.

Soient P l'excès de ce poids et $p$ le poids de l'air qui était contenu dans le ballon. $P + p$ sera le poids de la vapeur. Or P est donné par la différence des deux pesées ; quant à $p$, poids de l'air qui remplissait le ballon à la température de la pesée, il est facile à calculer par les méthodes ordinaires lorsqu'on connaît le volume du ballon à $t^{\circ}$.

Ce volume se détermine comme il suit. On introduit sous le mercure la pointe scellée du ballon et on la casse. Grâce à l'absence d'air et à la condensation de la vapeur, le vide existe dans le ballon où le mercure se précipite. Lorsqu'il est rempli, on en mesure le volume en versant le mercure dans une éprouvette graduée. Ce volume peut alors être calculé, si l'on connaît le coefficient de la dilatation du verre, à $t^{\circ}$ température de la balance, et à $T^{\circ}$ température où a été fermé le ballon. Ayant ainsi déterminé le volume V à $T^{\circ}$ et à la pression H, on le réduit par le calcul à $0^{\circ}$ et 760 comme il a été dit ci-dessus et l'on calcule le poids $\pi$ d'air correspondant. La densité cherchée sera :

$$D = \frac{P + p}{\pi}.$$

**Méthodes de V. et Ch. Meyer.** — Cette méthode est fort précieuse quand on veut prendre des densités à haute température, quand on a peu de matière ou lorsqu'on a beaucoup de déterminations successives à faire. Elle évite de longs calculs [1].

L'appareil (fig. 15) consiste en une sorte de gros thermomètre B que l'on chauffe extérieurement dans un bain de vapeur ou d'alliage, et dans lequel on fait tomber, lorsque la température est devenue constante, un poids connu (environ 1 décigramme) de la matière dont on veut déterminer la densité de vapeur. Un peu d'amianthe hachée $m$ empêche que l'ampoule en tombant verticalement ne casse le fond du tube à densité. Dès que l'ampoule contenant la matière a été introduite, on s'empresse de boucher l'extrémité supérieure du tube B. Une tubulure latérale placée vers le haut de l'appareil permet de recueillir dans un petit tube gradué C, préalablement rempli d'eau et placé sur la cuve,

[1] Voir *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 286.

l'air déplacé par la vapeur qui se forme. Ce volume V d'air recueilli est justement égal à celui de la vapeur qui le déplace dans les mêmes conditions de température et de pression. Il n'est donc pas nécessaire de connaître exactement cette température et cette pression au moment où la matière se volatilise pour calculer le poids du volume d'air correspondant à celui de la vapeur qui l'a déplacé. En admettant que la température de la cuve à eau soit $t$, que la pression barométrique soit H et que la tension de vapeur de l'eau contenue dans l'air recueilli soit $f$, à $t^\circ$ on a pour le volume de l'air recueilli calculé à 0° et 760 :

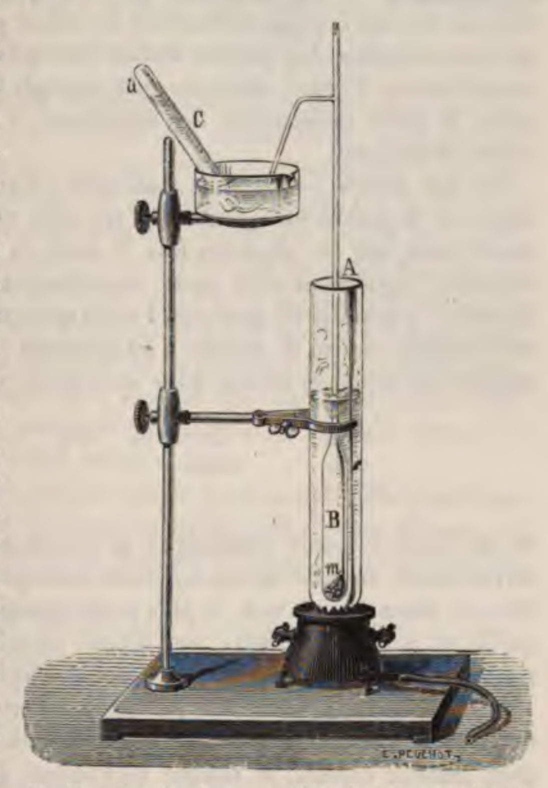



Fig. 15. — Densités de vapeurs (Méthode de V. et Ch. Meyer).

$$V_{0:760} = V \frac{(H - f)}{760} \times \frac{1}{1 + 0,00367\, t}.$$

Sachant que 1 centimètre cube d'air pèse à 0°, et sous la pression 760mm, 0gr,001293, le poids de l'air déplacé sera :

$$\pi = 0^{gr},001293 \times \frac{V\,(H - f)}{760\,(1 + 0,00367\, t)}.$$

La densité de vapeur pour la température T de l'expérience, qui n'a besoin que d'être approximativement connue, sera donnée par l'équation :

$$D = \frac{p}{\pi} = p\, \frac{1 + 0,00367\, t}{0,001293\, V} \times \frac{760}{H - f},$$

dans laquelle $p$ est le poids connu de matière introduite dans l'appareil.

**Détermination des poids moléculaires par les considérations d'ordre chimique.** — Il peut se faire que dans quelques cas les substances dont on cherche le poids moléculaire ne soient pas vaporisables ou bien qu'étant volatiles, on préfère établir leur poids moléculaire par des considérations d'ordre chimique, par exemple lorsqu'il s'agit de déterminer le poids moléculaire des substances à fonctions franchement acides ou basiques.

*Cas des acides.* — Le poids moléculaire d'un acide minéral ou organique est la plus petite quantité de cet acide qui puisse *former un sel neutre* avec une ou plusieurs fois le poids de base capable de saturer lui-même l'équivalent d'un acide monobasique tel que HCl ou $AzO^3H$. Exemple : la quantité 60 grammes d'acide acétique $C^2H^4O^2$ s'unit pour former l'acétate neutre de potasse à 56 grammes de potasse KHO, quantité capable elle-même de saturer 36,5 (ou le poids moléculaire de HCl) :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = H^2O + \underset{\text{Acétate neutre de potassium.}}{C^2H^3KO^2}$$

60 est donc le poids moléculaire de l'acide acétique. Cette quantité 60 représente aussi la somme des poids atomiques des éléments $C^2H^4O^2$. Elle est, comme on le voit, la plus petite quantité de cet acide dans laquelle on puisse substituer, pour obtenir un sel neutre, un atome d'un métal monatomique à la place d'un atome d'hydrogène.

Cette dernière considération permet de déterminer le poids atomique des acides par l'analyse de leurs sels et spécialement de leurs sels d'argent. Dans ce creuset, je calcine de l'acétate d'argent ; j'ai pris de ce sel $0^{gr},167$. Un peu avant le rouge, il se détruit vivement; de l'argent pur reste seul dans le creuzet. Je le pèse : l'excès de poids du creuset sur sa tare lorsqu'il était vide est de $0^{gr}$ 108. Par conséquent 167 de matière contiennent 108 d'argent, c'est-à-dire le poids atomique de ce métal. Le poids 167 est donc le poids moléculaire de l'acétate d'argent et $167 - 168 + 1 = 60$ est celui de l'acide acétique.

Mais il arrive souvent que l'acide qu'on essaye de saturer par une base donne deux sortes de sels, l'un acide, l'autre neutre. On dit alors que cet acide est bibasique, c'est-à-dire qu'il se conduit comme s'il résultait de l'union de deux acides monobasiques en une seule molécule. Il existe des acides tribasiques, tétrabasiques, etc. Soit l'acide tartrique. Traité par la potasse il donne successivement deux tartrates, l'un peu soluble, la *crème de tartre*, l'autre fort soluble, le *tartrate neutre*. Pour obtenir ce *tartrate neutre* de potasse, il faut employer 75 grammes d'acide tartrique qui saturent le poids de 56 grammes de potasse, apte lui-même à neutraliser le poids molécu-

laire de l'acide chlorhydrique $HCl = 36^{gr},5$. Le tartrate acide qui provient de la saturation de l'acide tartrique par moitié moins de potasse se produira donc avec 75 grammes d'acide et $\frac{56}{2} = 28$ grammes de potasse. Or ce tartrate acide contient au moins 1 atome de potassium, et la plus petite quantité de potasse qui contienne un seul atome de potassium est $KHO = 56$. On est donc obligé d'admettre que le tartrate acide se forme par l'union de $2 \times 28 = 56$ de potasse à $2 \times 75 = 150$ d'acide tartrique, et par conséquent que le *tartrate neutre* provient de l'union de $2 \times 56$ de potasse à $2 \times 75$ ou 150 grammes d'*acide tartrique*. Cette quantité 150 sera donc le poids moléculaire de cet acide, c'est-à-dire le plus petit poids d'acide tartrique qu'on puisse prendre pour former un sel neutre ou acide avec un ou plusieurs équivalents de base.

Ce poids moléculaire sera aussi le poids qui contient 2 atomes d'hydrogène propres à être successivement remplacés par 2 atomes de potassium ou d'un autre métal monatomique.

*Cas des bases.* — Réciproquement le poids moléculaire d'une base minérale ou organique est celui qui forme des sels neutres avec une ou plusieurs fois le poids moléculaire d'un acide monobasique tel que HCl ou $AzO^3H$.

La méthylamine $CH^3AzH^2$ est une base organique qui forme un chlorhydrate. Son poids moléculaire est celui qui sature 36,5 de HCl, c'est-à-dire 31 d'après l'expérience. Comme vérification nous avons pour la somme des éléments : $CH^3AzH^2$ le nombre 31, formule qui dérive aussi de la densité de vapeur.

Il est des bases qui donnent deux sortes de sels. Ainsi la quinine forme les deux chlorhydrates :

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2, HCl$$
$$C^{20}H^{24}Az^2O^2, 2HCl$$

Son poids moléculaire est donné par la somme des poids atomiques $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, soit : 324, car cette quantité seule est apte à saturer successivement HCl et 2HCl. C'est une base valant 2 molécules d'ammoniaque.

*Cas des corps neutres.* — Il est des corps qui ne sont ni acides, ni basiques, ni volatils. On ne saurait déterminer leurs poids moléculaires d'après aucune des considérations qui précèdent. Dans ces cas fort délicats, on conclut généralement le poids atomique de la nature des dérivés du corps qu'on examine.

Le glucose $C^6H^{12}O^6$, oxydé par l'eau de brome, donne un acide, l'acide gluconique $C^6H^{12}O^7$; or non seulement cette dernière formule ne saurait être divisée en deux, à cause des 7 atomes d'oxygène, mais le poids moléculaire de l'acide gluconique, dérivé de ses sels, répond bien à cette

complication atomique. Donc le glucose dont provient l'acide gluconique par oxydation régulière est bien $C^6H^{12}O^6$.

La mannite traitée par l'acide iodhydrique donne, par une réaction réductrice très simple, l'iodhydrate d'hexylène :

$$C^6H^{14}O^6 + 11HI = C^6H^{12},HI + 6H^2O + 5I^2$$

Or la densité de vapeur de l'hexylène empêche qu'on ne lui attribue un multiple ou sous-multiple de la formule $C^6H^{12}$. Donc la mannite d'où dérive cet hexylène contenait 6 atomes de carbone.

L'indigo, lorsqu'on le réduit par le zinc, donne l'indol $C^8H^7Az$, auquel sa densité de vapeur fait attribuer le poids moléculaire 117 correspondant à cette formule. Du symbole $C^8H^7Az$ de l'indol dérivent naturellement la formule et le poids moléculaire de l'indigo $C^8H^5AzO$.

---

# QUATRIÈME LEÇON

## LE CARBONE

**Le carbone à l'état moléculaire.** — Le carbone, nous l'avons vu, est l'élément fondamental et nécessaire de toute matière organique. Il convient donc d'étudier d'abord ses propriétés et les lois qui président à ses combinaisons. Elles nous expliqueront le rôle si remarquable que cette substance joue dans la nature et son aptitude singulière à former avec quelques éléments un nombre illimité de corps organiques.

A l'état pur, le carbone nous apparaît sous trois états : *diamant, graphite, charbon*.

Le *diamant* cristallise en octaèdres, dodécaèdres pentagonaux, icositétraèdres... appartenant au système cubique; densité 3,5.

Le *graphite* cristallise aussi, mais en paillettes gris d'acier ou feuillets hexagonaux qui se séparent de la fonte en fusion. On le trouve dans la nature sous forme de *plombagine*. Sa densité est de 2,2.

Le *charbon* amorphe, avec toutes ses variétés depuis le noir de fumée jusqu'au coke et au carbone distillé, est du carbone généralement impur, mais qu'on peut obtenir exempt de toute autre substance. Il n'a pas de forme cristalline. Son poids spécifique est très variable.

Tous ces charbons représentent des états allotropiques d'un même corps simple, le carbone, états différents par leur chaleur spécifique, leur densité, leur cristallisation, etc.; mais, toujours, 12 grammes de ces divers carbones donnent en s'unissant à 32 grammes d'oxygène

44 grammes du même acide carbonique. Seule la quantité de chaleur ainsi produite varie suivant que, pour obtenir cet acide carbonique, on s'adresse à telle ou telle espèce de carbone. On sait que :

12gr de diamant dégagent en brûlant. . . . . . 94 calories.
12gr de carbone amorphe dégagent. . . . . . . 97 —

Trois grandes calories ont donc été nécessaires pour produire l'agrégation des molécules de carbone amorphe à l'état de diamant cristallisé. Mais il n'y a entre le carbone amorphe et le diamant qu'une variété d'état, une *allotropie;* et nous en sommes assurés, d'une part par l'identité de l'acide carbonique que donne un même poids de diamant ou de charbon amorphe et s'unissant à l'oxygène; de l'autre, s'il était nécessaire de donner encore une preuve, par la transformation de ce diamant en coke et noir de fumée lorsqu'on le soumet à l'influence d'une forte pile électrique (*Despretz*). Nous sommes par conséquent certains qu'il n'existe qu'un corps simple dans ces divers états du carbone, mais qui peut s'agréger sous des formes physiques ou moléculaires différentes, et que ce carbone est bien celui qui entre dans l'acide carbonique.

Prenons donc cet acide carbonique qui par molécule n'a qu'un atome unique de carbone et qui le contient sous la forme minérale la plus éloignée de la matière organique; extrayons ce carbone; nous essayerons ensuite de l'unir successivement aux divers corps simples. Voici un grand ballon à col court et large que je remplis d'acide carbonique sec. J'allume, d'autre part, un faisceau de minces lamelles de magnésium, suspendu à un fil de platine, et je l'introduis vivement dans ce récipient. Vous voyez le métal continuer à brûler, mais, chose remarquable, cette fois aux dépens de l'oxygène de l'acide carbonique. Cet acide se décompose, cède son oxygène au magnésium incandescent qui se change en magnésie tandis que le carbone se dépose :

$$CO^2 + 2Mg = 2MgO + C$$

Si je reprends le résidu grisâtre contenu dans le ballon par de l'acide nitrique ordinaire, la magnésie formée se dissoudra dans l'acide, et vous voyez que le charbon pur reste comme résidu.

De ce carbone amorphe ainsi produit, pas plus que du diamant, nous ne pouvons prendre la densité de vapeur; mais nous savons que son poids moléculaire est énorme. Sa fixité même en est déjà la preuve; la haute température à laquelle il s'est formé a agrégé ses atomes les uns aux autres. C'est une molécule très condensée, un corps élémentaire saturé de ses propres éléments, qui ne tend à s'unir à l'hydrogène, à l'oxygène, au soufre, qu'à la haute température où elle commencera à se dissocier dans ses parties élémentaires et qui même alors refuse

de se combiner directement au chlore, au brome, à l'azote. Mais simplifions cette molécule complexe en la portant à la haute température qui la volatilise lentement, et ses atomes rendus libres vont aussitôt devenir aptes à contracter de nombreuses combinaisons.

**Aptitude aux combinaisons les plus variées du carbone atomique et du carbone combiné.** — Avec M. Berthelot, faisons agir d'abord l'hydrogène sur le carbone pur retiré de l'acide carbonique.

Dans ce ballon ovoïde A (fig. 16), terminé par deux tubulures armées

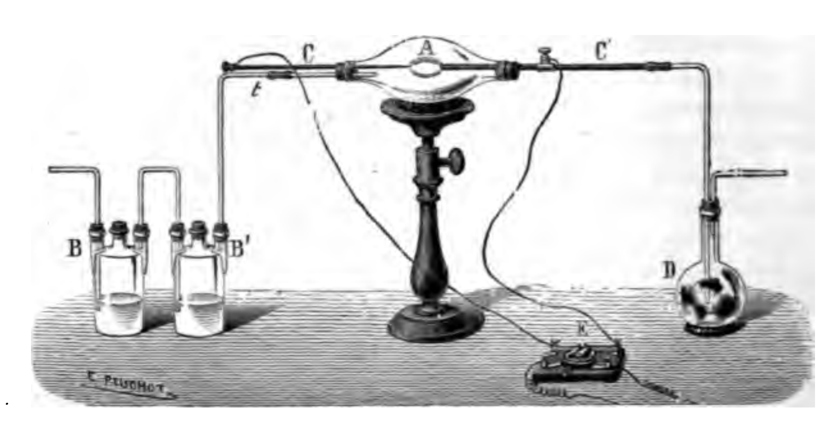



Fig. 16. — Synthèse de l'acétylène par le charbon et l'oxygène.

de bouchons à travers lesquels glissent à frottement deux crayons de graphite C et C', nous faisons passer un courant d'hydrogène pur amené par le tube de verre *t*. L'hydrogène traverse le ballon, et sort par le crayon de graphite C', percé d'un conduit suivant son axe. Les deux crayons sont mis en rapport par les bornes E avec une batterie de 50 éléments Bunsen ; mais nous les maintenons au contact, et le passage du courant ne les échauffe pas sensiblement. L'appareil est maintenant plein d'hydrogène, et ce gaz s'écoule dans le ballon D où nous avons placé un peu de chlorure de cuivre ammoniacal qui reste parfaitement inaltéré. Tout étant ainsi prêt, nous séparons un peu les deux charbons; aussitôt l'arc électrique A éclate entre les deux électrodes, le carbone dont ils sont formés se volatilise et son union avec l'hydrogène qui remplit le ballon se produit presque aussitôt. Vous voyez en effet le ballon B se recouvrir d'une couche rouge brun d'acétylure de cuivre caractéristique de la formation du gaz acétylène $C^2H^2$. Ce gaz résulte de l'union directe de l'hydrogène au carbone et se produit suivant l'équation :

$$C^2 + H^2 = C^2H^2$$

Voici donc formée une première combinaison organique, l'acétylène,

où deux atomes de carbone sont unis à deux atomes d'hydrogène. Voici détruit cet édifice moléculaire qui dans le diamant restait invincible (ἀδάμας), inaccessible à toute union.

Cette première combinaison du carbone à l'hydrogène dans l'acétylène va nous permettre d'en obtenir une foule d'autres. En effet, unissons cet acétylène à un composé minéral, le perchlorure d'antimoine, avec lequel il forme la combinaison cristalline $C^2H^2, SbCl^5$. Celle-ci se dédouble par distillation comme il suit :

$$\underset{}{C^2H^2,SbCl^5} = SbCl^3 + \underset{\text{Protochlorure d'acétylène.}}{C^2H^2Cl^2}$$

Ce protochlorure d'acétylène, chauffé vers 200° avec de la potasse, nous donne de l'*acétate de potasse :*

$$\underset{\text{Protochlorure d'acétylène.}}{C^2H^2Cl^2} + 3KHO = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^2H^3O^2K} + 2KCl + H^2O$$

D'autre part, oxydé par le permanganate de potasse et la potasse, l'acétylène donnera de l'*acide oxalique :*

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + O^4 = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4}$$

Ce même gaz acétylène s'unira, soit directement, soit indirectement, à $H^2$ et à $H^4$ pour donner l'éthylène et l'hydrure d'éthyle. En effet, voici de l'acétylure de cuivre, celui-là même qui s'est tout à l'heure formé dans le ballon placé à la suite de l'œuf électrique. Je chauffe doucement ce précipité cuprique avec de l'ammoniaque concentrée et de la poudre de zinc. Un gaz se dégage bientôt; je le recueille sur l'eau. Il brûle avec une flamme éclairante. C'est l'*éthylène* $C^2H^4$ :

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4.$$

Si je chauffe cet éthylène à 280° avec de l'acide iodhydrique concentré, je le changerai en *hydrure d'éthyle :*

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + 2HI = \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{C^2H^6} + I^2$$

Du carbone minéral nous sommes donc passés à l'acétylène et à l'éthylène; voici une réaction qui va nous fournir un corps organique d'un ordre plus compliqué. Cet éthylène, je le mets dans ce flacon en présence d'acide sulfurique, et j'imprime au mélange 3000 secousses. Le vide se fait peu à peu. L'éthylène s'unit à l'acide, grâce à cette agitation prolongée et à la division extrême que favorise la présence d'un peu de mercure. Bientôt l'éthylène est tout entier absorbé. Dans

le flacon je trouve un acide particulier, répondant à la formule complexe $SO^4(H.C^2H^5)$ ou :

$$SO^4 \langle {H \atop H,C^2H^4}$$

Cet acide, distillé avec de l'eau, reproduit l'acide sulfurique dont on s'est servi et donne de l'alcool, cet *alcool même qu'on extrait du vin* et qui répond à la formule. Il dérive comme suit de l'acide ci-dessus $C^2H^6O$ :

$$SO^4 \left\{ {H \atop H,C^2H^4} \right. + \underset{\text{Eau.}}{HOH} = SO^4 \left\{ {H \atop H} \right. + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5\text{-}OH}$$

Cette belle synthèse de l'alcool en partant de ses éléments est due à M. Berthelot.

L'action de la chaleur sur l'acétylène ne sera pas moins instructive. La molécule va se compliquer tout en gardant sa même composition centésimale. Voici une petite cloche courbe où l'on a introduit de l'acétylène. Après avoir entouré toute la partie courbe d'une toile métallique, je chauffe lentement au rouge sombre le gaz contenu dans la cloche A (fig. 17); le mercure descend grâce à la dilatation de l'acétylène; puis remonte dans la cloche, et son volume diminue jusqu'à devenir à froid le tiers du volume primitif. A la place de l'acétylène disparu, je trouve de la benzine. Trois molécules d'acétylène $C^2H^2$ se sont unies en une seule pour donner $C^6H^6$ :

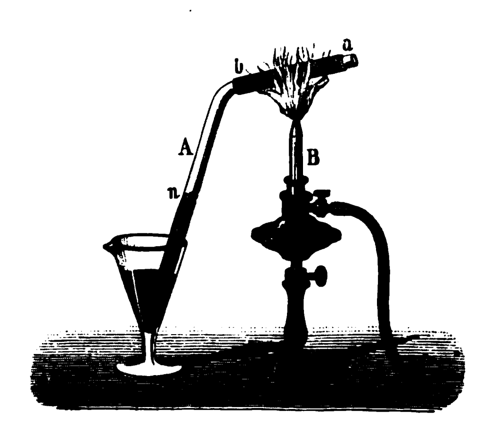


Fig. 17. — Synthèse de la benzine.

$$\underset{\text{Acétylène.}}{3C^2H^2} = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Cette benzine est la même que celle qu'on retire généralement de la distillation des goudrons de houille. Nous pouvons successivement la transformer en nitrobenzine $C^6H^5(AzO^2)$ et en aniline $C^6H^5(AzH^2)$, grâce à des réactifs minéraux.

Maintenant sur cette aniline faisons réagir les oxydants, l'acide arsénique par exemple. Elle va se transformer en une belle matière colorante rose, la rosaniline, et voici l'un de ses dérivés d'un vert brillant, le vert d'aniline.

La constitution de ces dernières substances colorantes n'est pas éloignée de celles que l'on extrait des matières végétales elles-mêmes. Voulons-nous arriver par cette série de synthèses opérées en partant du charbon minéral retiré de l'acide carbonique aux substances mêmes que fabrique la plante? Reprenons cet acétylène, condensons-en par la chaleur non plus 3, mais 4 molécules en une seule. Nous obtiendrons directement le styrolène $C^8H^8$, et si nous dirigeons ses vapeurs en même temps que celles de la benzine dans un tube chauffé au rouge, nous formerons un nouvel hydrocarbure complexe, l'anthracène :

$$\underset{\text{Styrolène.}}{C^8H^8} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} = \underset{\text{Anthracène.}}{C^{14}H^{10}} + 2H^2$$

Cet hydrocarbure, traité par les agents d'oxydation, va nous fournir cette fois une matière colorante artificielle qui répond à la formule $C^{14}H^8O^4$ et qui n'est autre que l'*alizarine*, belle substance colorante rouge, identique au *rouge de garance* fourni par la garance naturelle, *Rubia tinctoria* des botanistes.

Ainsi partant du carbone extrait de l'acide carbonique, et nous aidant uniquement des réactifs minéraux, nous avons successivement obtenu, sous l'influence des *agents hydrogénants* aidés de la chaleur, les produits suivants :

*l'acétylène,*
*l'acide acétique,*
*l'éthylène,*
*l'hydrure d'éthyle,*
*l'acide oxalique,*
*l'alcool,*
*la benzine,*
*le styrolène,*
*l'anthracène,*
*les matières colorantes de la houille,*
*l'alizarine.*

Faisons agir à leur tour les *agents oxydants* sur le carbone minéral. Dans ce tube rempli de charbon porté au rouge circule un courant d'oxygène. Il s'unit au carbone, et les gaz que je recueille à l'extrémité du tube sont un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. En effet, une partie s'absorbe par la potasse, l'autre brûle avec une flamme bleue en s'unissant à son 1/2 volume d'oxygène pour donner aussi $CO^2$. C'est de l'oxyde de carbone. La molécule de cet oxyde de carbone CO peut s'unir à 2 atomes de chlore comme elle s'unit à 1 atome d'oxygène. Elle peut aussi s'annexer une molécule d'eau $H^2O$, ainsi que l'a démontré le premier M. Berthelot. Dans ce ballon rempli d'oxyde de carbone, on a ajouté un peu d'eau et de potasse, on a scellé, puis chauffé 48 heures à 100°. On peut constater maintenant que le vide s'y est fait. L'oxyde de carbone a été absorbé :

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = CHKO^2$$

le produit $CHKO^2$ n'est autre que du formiate de potasse. Pour le démontrer j'acidule par un peu d'acide nitrique le sel qui s'est formé et je le fais bouillir avec du nitrate d'argent ; en portant à l'ébullition, un précipité noir d'argent métallique réduit se forme aussitôt. C'est là un des principaux caractères des formiates.

Je puis prendre le formiate de potasse obtenu et le fondre au creuset avec de la potasse en excès. Il se dégagera de l'hydrogène et il se fera de l'oxalate de potasse (*Péligot*) :

$$\underset{\text{Formiate.}}{2CHKO^2} = \underset{\text{Oxalate.}}{C^2O^4K^2} + H^2$$

Voici donc produits les formiates et par conséquent l'acide formique que sécrètent les fourmis, l'acide oxalique et le sel d'oseille lui-même (oxalate acide de potasse), sans autre intervention que des éléments minéraux.

Ce n'est pas tout. Avec l'acide oxalique obtenu faisons l'oxalate d'ammoniaque correspondant et soumettons ce sel à l'action déshydratante de la chaleur. Il perdra 2 molécules d'eau et donnera un *amide* suivant l'équation :

$$\underset{\text{Oxalate d'ammoniaque.}}{C^2O^2(AzH^4)^2} = 2H^2O + \underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2(AzH^2)^2}$$

le composé formé $C^2O^2(AzH^2)^2$ est l'*oxamide*, substance fort intéressante qui, distillée avec de l'acide phosphorique, se déshydratera à son tour en perdant encore 2 molécules d'eau :

$$\underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2(AzH^2)^2} = 2H^2O + C^2Az^2$$

La molécule $C^2Az^2$ n'est autre que le cyanogène. Ce nouveau corps va nous servir à pousser plus loin encore nos synthèses. Faisons passer un courant de ce gaz cyanogène sur du carbonate de potasse sec que l'on chauffe au rouge. Ces deux corps s'uniront pour donner un mélange de cyanate et de cyanure de potassium :

$$CO^3K^2 + C^2Az^2 = CO^2 + \underset{\text{Cyanure de K.}}{CAzK} + \underset{\text{Cyanate de K.}}{CAzKO}$$

Or le cyanate de potasse, traité par le sulfate d'ammoniaque, donnera le cyanate d'ammoniaque, qui du jour au lendemain va se transformer en une substance fort importante à tous égards, et que les mammifères excrètent sans cesse, l'*urée* $COAz^2H^4$.

Nous voici donc arrivés, par un ensemble de complications moléculaires successives, en partant du carbone extrait de l'acide carbo-

nique retiré lui-même du calcaire, et par une suite de réactions purement minérales, à la série des corps organiques suivants, tous *obtenus par synthèse totale en vertu de forces purement physiques et chimiques :*

CORPS A UN ATOME DE CARBONE

| | |
|---|---|
| Acide carbonique. . . . . . . . . | $CO$ |
| Oxyde et oxychlorure de carbone. . . | $CO$ et $COCl^2$ |
| Acide formique. . . . . . . . . . . | $CH^2O^2$ |
| Gaz des marais. . . . . . . . . . | $CH^4$ |
| Alcool méthylique. . . . . . . . . | $CH^4O$ |
| Urée.. . . . . . . . . . . . . . . | $COAz^2H^4$ |

CORPS A DEUX, OU PLUS DE DEUX ATOMES DE CARBONE.

| | |
|---|---|
| Acétylène.. . . . . . . . . . . . | $C^2H^2$ |
| Acide acétique. . . . . . . . . . | $C^2H^4O^2$ |
| Éthylène.. . . . . . . . . . . . . | $C^2H^4$ |
| Hydrure d'éthyle.. . . . . . . . . | $C^2H^6$ |
| Alcool. . . . . . . . . . . . . . . | $C^2H^6O$ |
| Acide oxalique.. . . . . . . . . . | $C^2H^2O^4$ |
| Oxamide. . . . . . . . . . . . . . | $C^2O^2Az^2H^4$ |
| Cyanogène. . . . . . . . . . . . | $C^2Az^2$ |
| Benzine. . . . . . . . . . . . . . | $C^6H^6$ |
| Couleurs dérivées de la benzine. | —— |
| Styrolène.. . . . . . . . . . . . | $C^8H^8$ |
| Anthracène.. . . . . . . . . . . | $C^{14}H^{10}$ |
| Alizarine.. . . . . . . . . . . . | $C^{14}H^8O^4$ |

**L'atome de carbone possède en lui la raison d'être de ses multiples combinaisons.** — Ce carbone moléculaire, directement incapable d'entrer en combinaison avec une foule d'éléments quelle que soit la température où on le porte, ne s'unissant à d'autres corps, tels que l'oxygène et le soufre, qu'à température élevée et pour donner seulement des dérivés très simples, jouit donc, dès qu'il s'est uni à l'oxygène ou à l'hydrogène, de la singulière propriété de former avec la plus grande facilité, et sous l'influence de forces purement minérales, une foule de combinaisons organiques parmi lesquelles on peut signaler, non sans quelque surprise, quelques-uns des composés les plus complexes du règne végétal ou animal.

Que l'on offre à la plante les éléments carbone, hydrogène, oxygène, azote, sous les mêmes formes que celles qui nous ont servi à faire les synthèses artificielles ci-dessus indiquées, c'est-à-dire à l'état d'acide carbonique, d'eau, d'ammoniaque, le résultat définitif sera le même. Des espèces chimiques identiques ou analogues de composition et de propriétés à celles que le chimiste fait de toute pièce se produiront dans les cellules du végétal. Voici une botte de cresson, on l'a laissée

au soleil dans cette cloche pleine d'eau. Il s'est peu à peu dégagé un gaz que je recueille ; il rallume une allumette en ignition : c'est de l'oxygène. Une expérience un peu plus précise nous apprendrait que ces cellules vertes ont décomposé le mélange $CO^2 + H^2O$ et en ont chassé un volume d'oxygène égal environ à celui de l'acide carbonique disparu. Corrélativement à cette disparition de l'acide carbonique nous verrions du glucose apparaître dans la feuille.

Nous pouvons traduire ces observations par les deux équations :

$$\underset{\text{2 volumes.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = CH^2O + \underset{\text{2 volumes.}}{O^2}$$

et

$$6\,CH^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Le glucose ainsi formé pourra perdre de l'eau, de l'acide carbonique, gagner de l'oxygène, etc., et se transformer ainsi en phloroglucine, acide gallique, tanin, matières colorantes végétales, acides organiques, etc.... La voie par laquelle ces diverses espèces passeront pour se produire ainsi les unes aux dépens des autres dans les cellules végétales, est fort différente de celle que suit le chimiste pour les fabriquer par synthèse totale en partant des mêmes matières minérales, et à l'aide de ses réactifs ; mais les espèces produites n'en seront pas moins identiques. Même point de départ, même point d'arrivée. La cause qui préside à l'agrégation des éléments pour former les espèces organiques subsiste donc quelle que soit la route suivie pour les obtenir par l'organisme végétal ou par l'art du chimiste, quelle que soit aussi la succession des transformations variables intermédiaires. Il faut donc que les éléments portent en eux-mêmes la raison d'être intrinsèque de la constance de ces agrégations moléculaires.

Les lois qui en dérivent régissent la structure des molécules que nous allons maintenant exposer.

---

## CINQUIÈME LEÇON

### ATOMICITÉ DES ÉLÉMENTS. — STRUCTURES MOLÉCULAIRES. FONCTIONS. — RADICAUX.

**Atomicité des éléments. Valence.** — Nous avons vu, en *Chimie minérale*, que les éléments s'unissent entre eux pour former des corps composés dans lesquels les nombres de chaque espèce d'atomes qui

entrent dans les molécules sont généralement entre eux dans des rapports très simples.

Si, choisissant dans chacune des quatre principales familles de métalloïdes un de ses représentants, nous essayons de le combiner à l'hydrogène, par exemple, nous arrivons aux types de combinaisons qui suivent :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 atome Cl | s'unissant à | 1 H | donne | $ClH$ | l'acide chlorhydrique. |
| 1 atome O | — | 2 H | — | $OH^2$ | l'eau. |
| 1 atome Az | — | 3 H | — | $AzH^3$ | l'ammoniaque. |
| 1 atome C | — | 4 H | — | $CH^4$ | le gaz formène. |

Nous avons montré expérimentalement la réalité de la constitution et du type de ces quatre molécules, et exprimé par le mot *atomicité* cette tendance du chlore, de l'oxygène, de l'azote, du carbone à se saturer complètement par 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène ou d'un autre élément monatomique jouant le même rôle que cet hydrogène. Nous dirons donc que :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cl est *monatomique*, | ce qu'indique | le symbole | $(Cl)'$ |
| O est *biatomique*, | — | — | $(O)''$ |
| Az est *triatomique*, | — | — | $(Az)'''$ |
| C est *tétratomique*, | — | — | $(C)''''$ |

L'atome d'un élément mono, bi, triatomique, etc., sature donc 1, 2, 3, etc. ; atomes d'hydrogène ou de chlore ; son *atomicité* ou sa *capacité de saturation* est donc mesurée par une, deux, trois unités. Réciproquement cet élément *équivaut* à un, deux, trois éléments monoatomiques ou est apte à se *substituer* à eux dans une combinaison.

L'*atomicité* mesure donc la véritable *équivalence* des atomes, à savoir la capacité de ces atomes à se remplacer mutuellement dans une molécule tout en conservant à cette molécule son degré de saturation initial. Ainsi la molécule $PCl^5$ du perchlorure de phosphore est saturée parce qu'elle ne peut plus contracter de combinaisons par addition de chlore ou d'oxygène. Mais on peut dans $PCl^5$ mettre 1 atome $O''$ en place de 2 atomes Cl et obtenir l'oxychlorure $PCl^3O$. L'oxygène biatomique remplace ici 2 atomes Cl, chacun monatomique ; il leur équivaut, et la molécule d'oxychlorure est saturée au même titre que celle du perchlorure.

On nomme *valence* d'un atome la valeur de son atomicité, lorsqu'on considère le rôle de cet atome *dans une molécule déterminée*. L'oxygène est bivalent dans l'oxychlorure de phosphore. Le carbone est tétravalent dans le gaz des marais $CH^4$ ; il est bivalent dans l'oxyde de carbone CO. — L'azote est trivalent dans l'acide cyanhydrique CHAz : on peut considérer, en effet, ce corps comme du gaz des marais $CH^4$, où 3 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 1 atome d'azote trivalent $(Az)'''$.

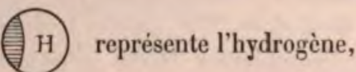
**Structure des molécules.** — La considération de l'atomicité des éléments nous conduit à une théorie très simple de la *structure des molécules*. Ce mot de *structure* ne doit pas être pris d'ailleurs dans le sens géométrique. Il n'implique pas que nous ayons la prétention d'indiquer comment est réellement fait un édifice moléculaire et quels sont les vrais rapports *dans l'espace* qu'affectent les atomes qui le composent. La *structure atomique rationnelle des molécules est schématique*. Tenant compte de l'atomicité ou plutôt de la valence de chacun des éléments qui composent la molécule, la structure dite *rationnelle* indique le mode de saturation réciproque de chaque atome et le sens suivant lequel, dans un très grand nombre de réactions, la molécule tend à se démembrer. De cette représentation dans les molécules de la valeur de l'*atomicité* de chacun des éléments qui les forment, vont découler un foule de conséquences et de considérations qui nous permettront de prévoir les combinaisons possibles de ces molécules, d'exposer leurs réactions principales, de définir et de présumer leurs fonctions, d'expliquer leur isomérie, etc.

Essayons d'abord de construire les quatre molécules très simples qui nous ont servi tout à l'heure à définir l'atomicité des éléments. Ce sont :

| | |
|---|---|
| L'acide chlorhydrique. . . . . . . . . | $ClH$ |
| L'eau. . . . . . . . . . . . . . . . . | $OH^2$ |
| L'ammoniaque. . . . . . . . . . . . | $AzH^3$ |
| L'hydrogène protocarboné. . . . . . . | $CH^4$ |

Dans l'acide chlorhydrique, les deux atomes Cl et H, l'un et l'autre monatomiques, se saturent réciproquement. Chacun d'eux offre à l'autre un point d'attraction réciproque. H'Cl' est le symbole le plus simple qui représente cette structure moléculaire et cet échange d'attractions par un pôle unique appartenant à chacun des deux atomes.

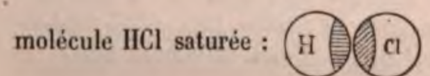
Voici deux sphères de même volume :

l'une 

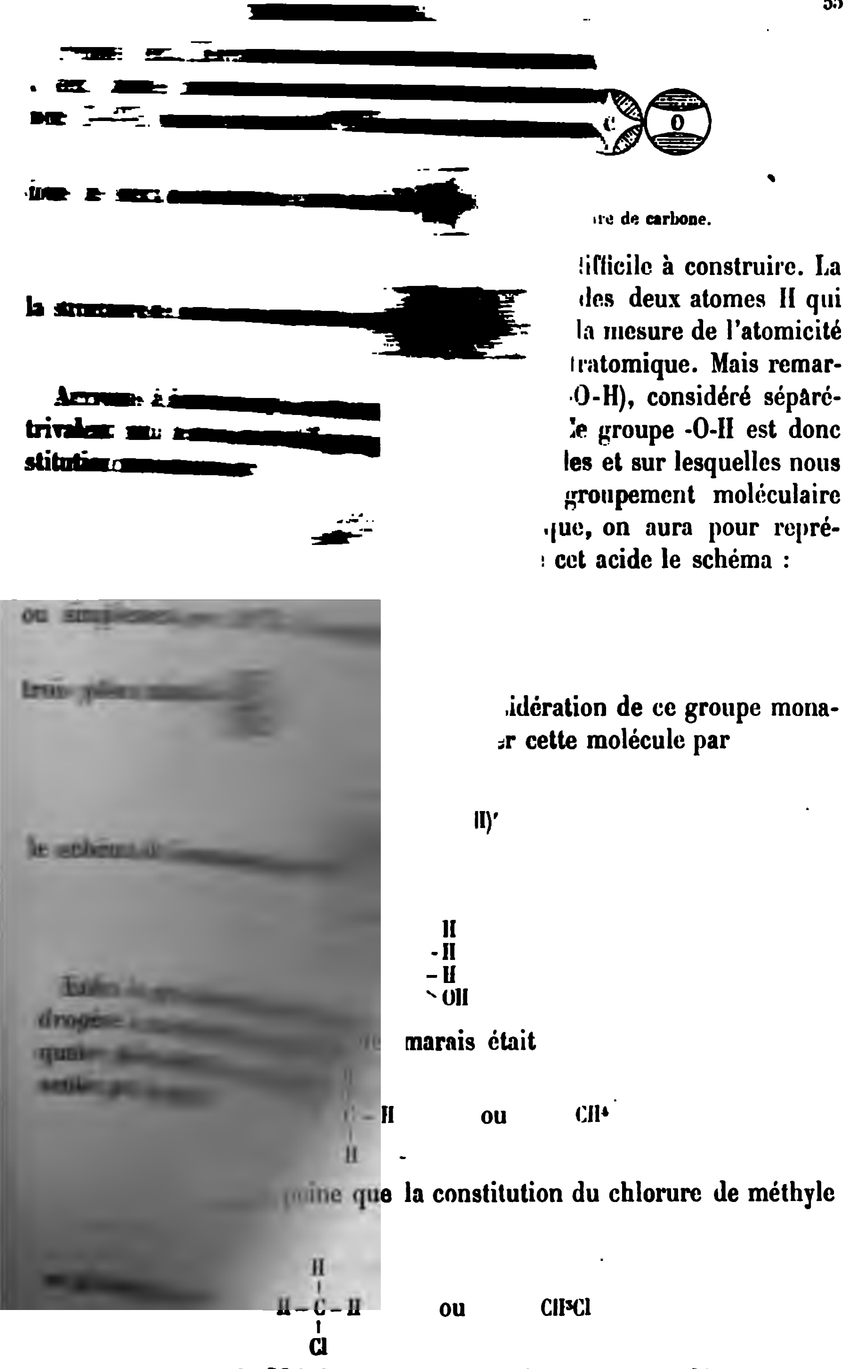
représente l'hydrogène,

l'autre (Cl) représente le ch'ore.

Dans ces deux sphères une partie ombrée marque d'un signe conventionnel le pôle attractif de chacun de ces deux atomes. Si je les rapproche l'un de l'autre par ce pôle attractif unique, il en résultera la

molécule HCl saturée : 

[redacted]



…re de carbone.

[redacted] …ifficile à construire. La … des deux atomes H qui … la mesure de l'atomicité … tratomique. Mais remar- … -O-H), considéré séparé- … le groupe -O-H est donc … les et sur lesquelles nous … groupement moléculaire … que, on aura pour repré- … cet acide le schéma :

…idération de ce groupe mona- … r cette molécule par

… H)'

H
-H
-H
OH

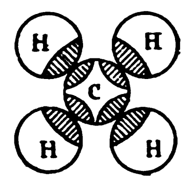
… marais était

… C - H ou $CH^4$

… que la constitution du chlorure de méthyle

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ Cl \end{array} \quad \text{ou} \quad CH^3Cl$$

…ée $COAz^2H^4$, diverses considérations nous démontreront

le gaz des marais sera 


qui indique à la vue la saturation réciproque de chacun des cinq éléments par l'union deux à deux de leurs huit pôles attractifs.

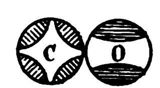
Appliquons maintenant cette notion d'atomicité et ces règles de construction moléculaire schématique à la recherche de la structure des substances organiques que nous avons dans la dernière leçon appris à former en unissant le carbone à un certain nombre d'autres éléments minéraux.

Parmi ces corps organiques ainsi produits de toute pièce, considérons d'abord ceux qui ne contiennent qu'un atome de carbone par molécule. Nous avons obtenu :

| | |
|---|---|
| *L'oxyde de carbone*. . . . . . . . . | $CO$ |
| *L'acide carbonique*. . . . . . . . . . | $CO^2$ |
| *L'oxychlorure de carbone*. . . . . . . | $COCl^2$ |
| *L'acide formique*. . . . . . . . . . . | $CH^2O^2$ |
| *L'alcool méthylique*. . . . . . . . . | $CH^4O$ |
| *Le gaz des marais*. . . . . . . . . | $CH^4$ |
| *Le chlorure de méthyle*. . . . . . . . | $CH^3Cl$ |
| *L'urée*. . . . . . . . . . . . . . . | $COAz^2H^4$ |

Essayons de construire chacune de ces molécules.

L'*oxyde de carbone* CO résulte de l'union d'un atome $C''''$ tétratomique à un atome $O''$ diatomique. Il se représente par $C''''O''$ ou $=C=O$.

Le voici *schématisé* avec nos sphères 

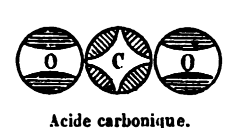

Mais, on le voit, ce corps n'est pas *saturé;* deux de ses pôles attractifs, de ses unités atomiques, restent non satisfaits ; aussi ce gaz $=C=O$ va-t-il s'unir aisément à O pour donner l'*acide carbonique*

$$O=C=O$$

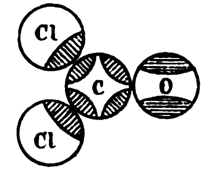
D'autre part, à cet oxyde de carbone pourront s'unir deux atomes monatomiques de chlore ou de brome pour former l'oxychlorure ou l'oxybromure de carbone :

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>C=O \qquad \text{ou,} \qquad \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\!>C=O$$

L'on peut représenter ainsi l'acide carbonique et l'oxychlorure :




Acide carbonique.




Oxychlorure de carbone.

L'*acide formique* $CH^2O^2$ sera un peu plus difficile à construire. La somme des atomicités des deux atomes O et des deux atomes H qui le composent étant de six, ce nombre dépasse la mesure de l'atomicité de l'unique atome de carbone qui n'est que tétratomique. Mais remarquons que dans l'eau H-O-H le groupement (-O-H), considéré séparément, s'unit à 1 atome H pour se compléter. Ce groupe -O-H est donc monatomique. Si, par des considérations spéciales et sur lesquelles nous reviendrons plus loin, on suppose que ce groupement moléculaire monatomique -O-H existe dans l'acide formique, on aura pour représenter le plus simplement la constitution de cet acide le schéma :

$$\overset{''''}{C}\begin{array}{l} = \overset{''}{O} \\ - (O-H)' \\ \diagdown H \end{array}$$

Pour l'alcool méthylique, la même considération de ce groupe monatomique (OH)' nous conduira à représenter cette molécule par

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - (OH)' \\ | \\ H \end{array}$$

ou, ce qui revient au même, par

$$C\begin{array}{l} \diagup H \\ - H \\ - H \\ \diagdown OH \end{array}$$

Nous avons dit que le gaz des marais était

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H \end{array} \qquad \text{ou} \qquad CH^4$$

On conçoit donc sans peine que la constitution du chlorure de méthyle qui en dérive soit :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ Cl \end{array} \qquad \text{ou} \qquad CH^3Cl$$

Enfin, pour l'urée $COAz^2H^4$, diverses considérations nous démontreront

plus loin qu'elle résulte de l'union de deux groupements monatomiques

$$\text{H}-\overset{'''}{\text{Az}}-\text{H} \quad \text{ou} \quad (\text{AzH}^2)'$$

à l'oxyde de carbone CO. En effet, puisque l'azote est triatomique, le groupe *amidogène* $AzH^2$ sera monatomique et deux groupes $AzH^2$ pourront s'unir à l'oxyde de carbone CO bivalent, comme ils le font dans le schéma :

$$O = C \begin{matrix} \diagup (AzH^2)' \\ \diagdown (AzH^2)' \end{matrix}$$

Cette formule représente en effet la constitution de l'urée.

Passons maintenant à la structure des composés à deux atomes de carbone, que nous avons obtenus aussi plus haut par synthèse totale. Ce sont :

| | |
|---|---|
| *L'hydrure d'éthyle* . . . . . . . . . | $C^2H^6$ |
| *L'éthylène*. . . . . . . . . . . . . | $C^2H^4$ |
| *L'acétylène*. . . . . . . . . . . . | $C^2H^2$ |
| *L'alcool vinique*. . . . . . . . . . | $C^2H^6O$ |
| *L'acide acétique*. . . . . . . . . . | $C^2H^4O^2$ |
| *L'oxamide*. . . . . . . . . . . . | $C^2O^2Az^2H^4$ |
| *Le cyanogène*. . . . . . . . . . . | $C^2Az^2$ |

Pour expliquer la structure moléculaire atomique de ces corps, il faut faire intervenir une considération d'une haute importance. Elle a été formulée pour la première fois par Cooper et presque en même temps par Kékulé. Ce dernier chimiste en a déduit les plus importants développements.

Avogrado et Ampère avaient, de 1813 à 1814, admis et démontré que dans la molécule d'un corps composé ou élémentaire, deux atomes au moins s'unissent l'un à l'autre pour compléter cet édifice atomique qu'ils considéraient comme une individualité ou *particule* matérielle indivisible en parties plus petites par les seules forces physiques.

Cooper et Kékulé ont transporté cette conception aux atomes de carbone des molécules organiques. Lorsqu'un même composé, tel que l'*alcool vinique* $C^2H^6O$ par exemple, peut régulièrement donner naissance à plusieurs dérivés tels que :

| | |
|---|---|
| $C^2H^4O$ | l'aldéhyde, |
| $C^2H^4O^2$ | l'acide acétique, |
| $C^2H^5Cl$ | l'éther chlorhydrique, |
| $C^2H^5.SO^4.H$ | l'acide sulfovinique. |
| etc.... | |

contenant tous le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool générateur primitif, il faut, disent ces auteurs, que les deux atomes de carbone

qui se transportent ainsi sans se disjoindre de molécule en molécule soient unis entre eux par un ou plusieurs points d'attraction atomique réciproque. Ainsi s'expliquerait, pensent-ils, la stabilité de ces édifices moléculaires et la constance du nombre d'atomes de carbone qui entrent dans les dérivés successifs. Mais on comprend aussi qu'une partie des forces attractives qui reviendrait à chaque atome de carbone s'il n'était pas uni à son voisin, disparaisse par le fait de ces réunions réciproques d'atomes de même espèce.

Essayons de faire entrer cette considération fondamentale dans nos essais de structure moléculaire.

L'*hydrure d'éthyle* $C^2H^6$ contient 2 atomes de carbone tétratomique. Huit unités d'attraction atomique reviennent donc à ces deux atomes. Mais de ce fait qu'on peut régulièrement dériver de l'hydrure d'éthyle $C^2H^6$, le chlorure d'éthyle $C^2H^5Cl$, l'hydrate d'éthyle $C^2H^5(OH)$, le chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$, l'oxyde d'éthylène $C^2H^4O$, etc., molécules qui toutes contiennent deux atomes de carbone, il semble résulter que ces 2 atomes sont unis l'un à l'autre au moins par deux pôles attractifs. Si cette hypothèse est vraie, il en résultera que sur 8 unités d'attraction ces deux atomes en perdront 2 pour s'unir ainsi que l'indique le schéma suivant

$$\begin{array}{ccccc} & | & & | & \\ - & (C) & - & (C) & - \\ & | & & | & \end{array}$$

et que le corps saturé d'hydrogène, et contenant unis l'un à l'autre ces deux atomes, sera $C^2H^6$, qui répond à la structure moléculaire

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

ou plus simplement :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

L'*éthylène* $C^2H^4$, que nous avons obtenu plus haut, n'est point saturé ; il s'unit directement à 2 atomes de chlore Cl. Il faut donc qu'il ait 2 points d'attraction libres et sa formule rationnelle devient :

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{ccccccc} & & H & & & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ & & H & & & & \end{array}$$

Nous verrons plus loin que la première de ces structures est la vraie.

Son chlorure $C^2H^4Cl^2$ a pour constitution :

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ & & Cl & & Cl & & \end{array}$$

C'est, en effet, ce que l'expérience confirme.

L'*acétylène* $C^2H^2$ est tétratomique, c'est-à-dire apte à s'unir à $H^4$ ou à $Cl^4$. Les deux formules de l'acétylène et de son tétrachlorure seront :

$$\begin{array}{ccccc} H\diagdown & & & & \diagup H \\ - & C & - & C & - \\ \diagup & & & & \diagdown \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{ccccc} H\diagdown & & & & H \\ Cl & - C & - & C & Cl \\ Cl\diagup & & & & Cl \end{array}.$$

La *structure atomique de l'alcool vinique* $C^2H^6O$ ressort de la considération dont on a déjà parlé de la monatomicité du groupe OH, que nous retrouverons du reste dans tous les alcools. Nous aurons pour la structure de l'alcool du vin :

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & (OH)' \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array} \quad \text{ou ce qui revient au même} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 - (OH)' \end{array}$$

L'*acide acétique* qui dérive de ce même alcool, lorsqu'on y remplace 2H par O, pourrait avoir les deux structures :

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & OH \\ & & & \diagdown & \diagup & & \\ & & & & O & & \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{ccccccc} & & H & & & & \\ & & | & & & & \\ H & - & C & - & C & - & OH \\ & & | & & \diagup\diagdown & & \\ & & H & & O & & \end{array}$$

Les faits nous montreront que c'est la dernière qu'il faut adopter. On voit que nous retrouvons encore dans cet acide, comme dans l'acide formique, le groupement $\begin{array}{c} -C-OH \\ \diagup\diagdown \\ O \end{array}$ ou $-CO^2H$, qui se rencontre dans la plupart des acides organiques.

L'*oxamide* est une amide comme l'urée. Nous verrons qu'elle contient, comme celle-ci, deux fois le groupe monatomique amidogène $(AzH^2)'$ ; nous pourrons donc construire ainsi l'oxamide :

$$\begin{array}{ccc} O & & O \\ \diagdown\diagup & & \diagdown\diagup \\ C & - & C \\ | & & | \\ (AzH^2) & & (AzH^2) \end{array}$$

Enfin, le *cyanogène* sera :

$$\begin{array}{ccccccc} & & | & & | & & \\ =Az & - & C & - & C & - & Az= \\ & & | & & | & & \end{array}$$

ou peut-être :

$$Az \equiv C - C \equiv Az$$

l'expérience nous montrera que suivant les circonstances le cyanogène répond tantôt au premier, tantôt au second de ces symboles ([1]).

Nous construirions de même les formules plus complexes de la *benzine*, du *styrolène*, de l'*alizarine*. Mais pour essayer de représenter ici leur structure moléculaire, il faudrait que nous tenions compte des propriétés fondamentales de ces corps compliqués, ce que nous ne pouvons faire encore. Nous renvoyons donc pour ces composés au moment où nous traiterons de leur histoire détaillée.

Il ne suffit pas, en effet, que les structures atomiques par lesquelles on représente les édifices moléculaires satisfassent à la loi de l'atomicité des éléments, il faut que ces structures indiquent en même temps les fonctions, les propriétés fondamentales et les dédoublements principaux de ces corps, sinon elles perdraient pour ainsi dire leur utilité pratique et leur raison d'être. Ceci nous amène à dire un mot de cette importante notion des *fonctions* et de leur mode ingénieux de représentation par nos formules rationnelles.

**Fonctions organiques. Représentation des fonctions par les schémas moléculaires.** — (*a*) Parmi les corps que nous avons formés de toute pièce à partir des éléments, se trouvent l'*alcool méthylique* et l'*alcool vinique*. Nous les avons représentés par les deux formules :

$$H - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - (OH)' \quad \text{ou} \quad CH^3(OH)$$

Alcool méthylique.

et

$$H - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - (OH), \quad \text{ou} \quad (CH^3)'-CH^2-(OH)'$$

Alcool vinique.

Ces alcools, et beaucoup d'autres analogues, jouissent de la commune et remarquable propriété de s'unir aux acides minéraux ou organiques en éliminant une molécule d'eau dont les éléments sont empruntés à la fois aux deux corps réagissants. Ainsi :

$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^3-O-H} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = CH^3-Cl + \underset{\text{Eau.}}{H-O-H}$$

ou bien si l'on prend un acide organique :

([1]) D'après Faisley, il absorbe $H^2$ pour donner l'*éthylène diamine*. (*Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 478.)

$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^3-O-H} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} = CH^3-CHO^2 + \underset{\text{Eau.}}{H-O-H}$$

les corps $CH^3Cl$ et $CH^3$-$CHO^2$ ou les composés correspondants de l'alcool ordinaire, savoir $C^2H^5Cl$ et $C^2H^5$-$CHO^2$, s'appellent des *éthers*.

La propriété caractéristique ou fondamentale *appartenant à tous les corps de la classe des alcools et n'appartenant qu'à eux, c'est de s'éthérifier*, c'est-à-dire de s'unir aux acides minéraux ou organiques avec élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau pour former de véritables sels. *Les corps qui présentent cette propriété sont doués de la fonction alcoolique.* Les alcools se comportent donc comme le font en chimie minérale les hydrates salifiables, et en particulier les alcalis caustiques. On peut les représenter comme ayant la structure d'une molécule de potasse K-O-H, ou d'eau H-O-H, dans lesquelles un groupe hydrocarboné électropositif, tel que $(CH^3)'$ ou $(C^2H^5)'$, serait venu remplacer un atome K ou H. On écrit donc $CH^3$-O-H ou $C^2H^5$-O-H, comme on écrit K-O-H. Le groupement O-H uni à un hydrocarbure se retrouve dans tous ces alcools et sert à caractériser représentativement cette *fonction*.

(*b*) Les *éthers*, on vient de le voir, résultent de l'union d'un alcool à un acide avec élimination d'eau. Cette fonction a son analogue en chimie minérale. Traitée par un acide, la potasse K-O-H s'unit à lui avec élimination d'une molécule d'eau :

$$K-O-H + HCl = KCl + H-O-H$$

L'alcool méthylique s'unit de même à l'acide chlorhydrique :

$$CH^3-O-H + HCl = CH^3Cl + H-O-H$$

Par leur genèse, les éthers sont donc comparables aux sels minéraux. Comme eux aussi, ils sont aptes à donner lieu aux doubles décompositions. Voyez en effet cet iodure d'éthyle. Je traite sa solution alcoolique par le nitrate d'argent dissous dans l'alcool. Il se précipite aussitôt de l'iodure d'argent et corrélativement il se fait du nitrate d'éthyle. Il suffirait de chasser l'alcool pour recueillir cet éther. De même que l'on a :

$$\underset{\text{Iodure de K.}}{KI} + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{Ag-O-AzO^2} = \underset{\text{Azotate de K.}}{K-O-(AzO^2)} + \underset{\text{Iodure d'argent.}}{AgI}$$

on a aussi :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{Ag-O-AzO^2} = \underset{\text{Azotate d'éthyle.}}{C^2H^5-O-(AzO^2)} + \underset{\text{Iodure d'argent.}}{AgI}$$

(*c*) La *fonction aldéhyde* est caractérisée par le groupement COH. On a dit plus haut, en passant, que l'alcool ordinaire $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2-O-H \end{matrix}$ peut perdre 2 atomes d'hydrogène pour donner l'*aldéhyde*. Des considérations diverses nous montreront, lorsqu'il sera question de ce corps, que le schéma

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ H-C=O \end{matrix}$$

représente le mieux les propriétés de l'aldéhyde. On sait que ce corps peut absorber $H^2$ pour donner l'alcool $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H \end{matrix}$, ou s'unir à un atome O pour donner l'acide acétique $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ (HO)-C=O \end{matrix}$. Nous retrouverons l'agrégation caractéristique $\overset{|}{H-C}=O$ ou COH dans tous les corps qui possèdent *la fonction aldéhydique*.

(*d*) La *fonction acide*, on l'a déjà dit plusieurs fois, a pour signe le groupement $\begin{matrix} | \\ C-OH \\ / \backslash \\ O \end{matrix}$ ou plus simplement $-(CO^2H)$. Cette fonction est caractérisée par la propriété commune à tous les acides de s'unir aux bases ou aux alcools avec élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau formant ainsi des *sels* ou des *éthers*.

(*e*) *Amines*. Il existe une classe de composés qui se rattachent à l'ammoniaque. Un groupe monovalent $(CH^3)'$, $(C^2H^5)'$, $(C^6H^5)'$, est venu remplacer dans l'ammoniaque un atome d'hydrogène. Telles sont la méthylamine :

$$Az\begin{cases} H \\ H \\ CH^3 \end{cases} \quad \text{ou} \quad AzH^2.CH^3$$

Méthylamine.

et l'éthylamine :

$$Az\begin{cases} H \\ H \\ C^2H^5 \end{cases} \quad \text{ou} \quad AzH^2.C^2H^5$$

Éthylamine.

Ces *amines* ou *ammoniaques composées* se comportent comme de l'ammoniaque ou des alcalis caustiques. Voici une solution d'éthylamine ; elle bleuit le papier de tournesol et son odeur même rappelle assez bien celle de l'ammoniaque. Je la sature peu à peu par l'acide chlorhydrique. Quand la saturation est complète, j'évapore la liqueur et j'obtiens le chlorhydrate d'éthylamine cristallisé. On dirait du chlorhydrate d'am-

moniaque : les deux sels sont cubiques, ils précipitent l'un et l'autre le chlorure de platine. Voici leurs deux chloroplatinates cristallisés en octaèdres. Je verse de la potasse dans ces deux solutions de chlorhydrates : l'un et l'autre dégagent un gaz alcalin d'odeur vive très soluble dans l'eau. En un mot, tous les caractères de l'éthylamine sont parallèles à ceux de l'ammoniaque. Les corps analogues à la méthylamine et à l'éthylamine jouent la fonction d'*amines ;* ce sont des *ammoniaques composées* ou *organiques*. Cette fonction est caractérisée dans nos formules symboliques par l'union d'un ou plusieurs groupes amidogènes $AzH^2$ à un hydrocarbure non saturé électropositif $CH^3$, $C^2H^5$, $C^2H^4$, etc.

(*f*) *Amides*. Enfin nous avons obtenu tout à l'heure, par synthèse totale, des corps tels que l'*urée*, l'*oxamide*. Ces corps, et beaucoup d'autres analogues, appartiennent à la fonction *amide*, nouvelle fonction caractérisée par la propriété commune à tous et n'appartenant qu'à cette classe, de s'unir à l'eau pour reproduire des sels ammoniacaux. Ces amides peuvent être conçus et représentés comme résultant de l'ammoniaque dans laquelle un groupement oxygéné électronégatif serait venu remplacer H. Ainsi dans l'*acétamide*

$$Az \begin{cases} H \\ H \\ C^2H^3O \end{cases}$$

le groupe monoatomique $C^2H^3O$ qu'on nomme *acétyle* et qui provient de l'acide acétique, remplace H dans $AzH^3$. Il peut être conçu comme correspondant au groupe $C^2H^5$, l'*éthyle*, dans lequel deux atomes H auraient été remplacés par $O''$ diatomique et de même valence ; le groupement $C^2H^3O$ est donc monatomique comme $C^2H^5$, il lui équivaut et peut le remplacer.

Les corps doués de la fonction *amide* jouissent tous de la propriété caractéristique de se transformer par hydratation en sels ammoniacaux :

$$\underset{\text{Acétamide.}}{AzH^2(C^2H^3O)} + H^2O = \underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{C^2H^3O-O-AzH^4}$$

Réciproquement, les amides peuvent être produites par la déshydratation des sels ammoniacaux correspondants :

$$\underset{\text{Formiate d'ammoniaque.}}{CHO-O-AzH^4} = H^2O + \underset{\text{Formiamide.}}{CHO-AzH^2}$$

La structure moléculaire de ces amides résulte de cette constitution. Dans tous, l'*amidogène* $AzH^2$ est une ou plusieurs fois uni à un groupe hydroxycarboné électronégatif.

Chaque fonction doit être conçue comme répondant à un ensemble

de propriétés spécifiques qu'imprime à la molécule une agrégation d'atomes spéciale à cette fonction. Tout en appartenant à la molécule, ces propriétés sont pour ainsi dire *localisées* dans cette partie de l'édifice moléculaire qui présente l'agrégation atomique caractéristique de la fonction. On comprend dès lors, et l'expérience le confirme pleinement, qu'un même corps puisse être doué de deux ou trois fonctions localisées chacune dans un des chaînons de sa molécule. D'où la conception féconde des *fonctions multiples*. C'est ainsi que l'acide lactique est doué des deux fonctions *alcoolique* et *acide* et se comporte à la fois comme un alcool qu'on peut éthérifier en le combinant aux acides, et comme un acide qui forme des sels en s'unissant aux bases.

**Radicaux.** — Ces groupes hypothétiques CHO, $C^2H^3O$, $CH^3$, $C^2H^5$ que nous avons déjà rencontrés et construits ccomme il suit :

```
               H             H          H  H
               |             |          |  |
H - C = O  H - C - C = O  H - C -   H - C - C -
    |          |   |         |          |  |
               H             H          H  H
 Formyle.    Acétyle.     Méthyle.    Éthyle.
```

sont tous monoatomiques. A ce titre, ils jouissent de la propriété d'équivaloir à un atome d'hydrogène et de pouvoir remplacer cet atome dans une molécule. Il est aussi remarquable que ces groupements puissent se transporter d'une combinaison à une autre sans que leur édifice se dissocie. Ils se conduisent donc à la façon des atomes des corps simples de la chimie minérale. Liebig leur a donné le nom de *radicaux*.

Il existe des radicaux *monatomiques* et *polyatomiques*. Ainsi nous avons vu l'acétylène $C^2H^2$ s'unir directement à 4 atomes de chlore ou à 4 atomes H; l'éthylène s'unir à 2 atomes Cl ou à 2 atomes H. L'acétylène est un radical tétratomique équivalent à 4H et l'éthylène un radical diatomique équivalent à 2H.

Dans une molécule telle que l'alcool $C^2H^5$-OH, les radicaux $C^2H^5$ et OH doivent être conçus comme virtuels et contingents. Un grand nombre de réactions peuvent les transporter à travers une série de dérivés qui respectent ces agrégations moléculaires, mais d'autres réactions peuvent aussi faire apparaître dans ces édifices des radicaux différents, c'est-à-dire dédoubler la molécule suivant d'autres lois. C'est ainsi que suisuivant sa concentration, l'acide sulfurique peut permettre d'obtenir avec l'alcool ordinaire les dérivés de l'éthyle $C^2H^5$ ou ceux de l'éthylène $C^2H^4$.

---

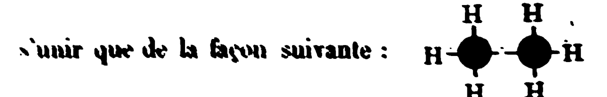
# SIXIÈME LEÇON

## CLASSIFICATION DES CORPS ORGANIQUES. — HYDROCARBURES ACYCLIQUES SATURÉS

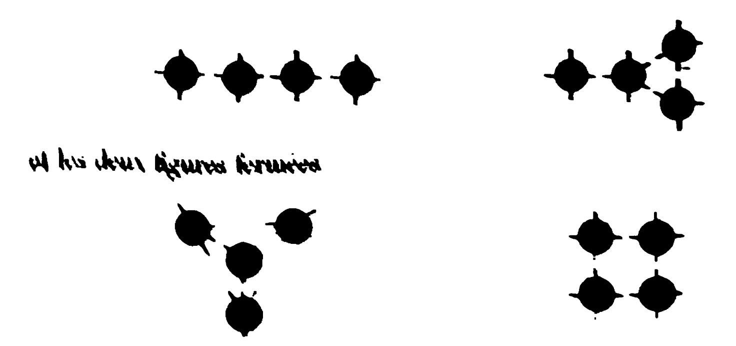
**Associations atomiques. — Principes de la classification.** — Les *principes immédiats* naturels aujourd'hui connus sont en très grand nombre. Il est venu s'y joindre la multitude des combinaisons organiques que l'on a produites artificiellement; enfin la quantité de corps nouveaux que l'on peut concevoir en vertu des considérations précédemment exposées, en particulier en se fondant sur les lois de l'atomicité des éléments, est indéfinie.

On peut se rendre aisément compte de la multiplicité des agrégations atomiques qu'il est possible de prévoir. On a vu que le carbone est *tétratomique*, c'est-à-dire que chacun de ses atomes peut servir de point d'attraction à quatre atomes d'hydrogène ou de chlore. On sait aussi que chacun de ces atomes de carbone possède la faculté de s'unir aux atomes de carbone voisins et qu'il forme des chaînes qui sont, dans la molécule, comme le squelette autour duquel viennent s'implanter les autres éléments.

Deux de ces atomes de carbone saturés d'hydrogène ne pourront s'unir que de la façon suivante :




Mais prenons quatre de ces atomes de carbone et unissons-les de toutes les manières possibles. En supposant d'abord que ces unions de carbone à carbone se fassent par un seul point d'attraction emprunté à chacun des atomes, nous aurons les deux figures ouvertes

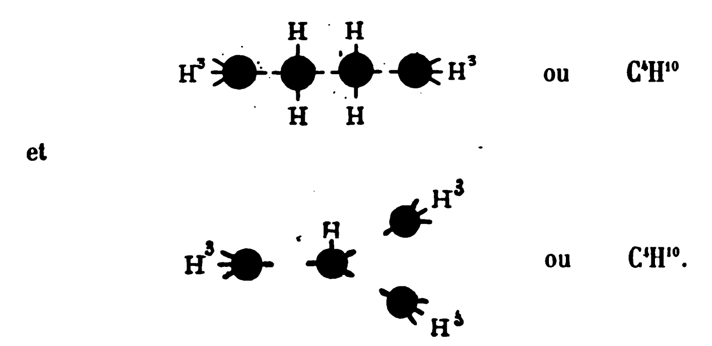


et les deux figures fermées

Autour de ces associations diverses de quatre atomes de carbone, nous

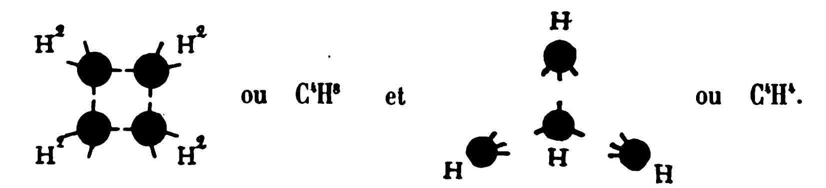
pourrons placer de l'hydrogène par exemple, et représenter des molécules à quatre atomes de carbone saturées d'hydrogène.

Nous aurons ainsi pour les figures ouvertes, en tenant soigneusement compte de la tétratomicité de chaque atome de carbone :



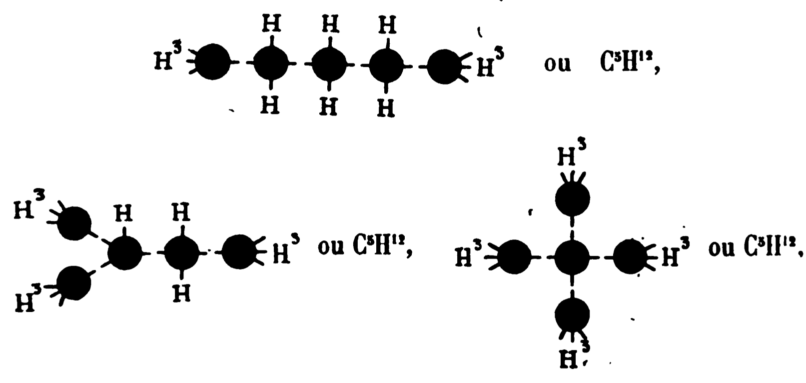

Ces deux hydrocarbures auront même composition, mais non même structure.

Les figures fermées saturées d'hydrogène donneront :

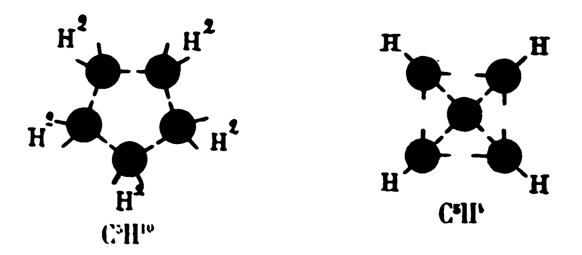



Ainsi, en appliquant à ces agrégations d'atomes les lois de l'atomicité de leurs éléments, quatre atomes de carbone saturés d'hydrogène pourront nous donner les corps saturés différents $C^4H^{10}$, $C^4H^8$ et $C^4H^4$ dont nous venons ci-dessus de représenter les structures.

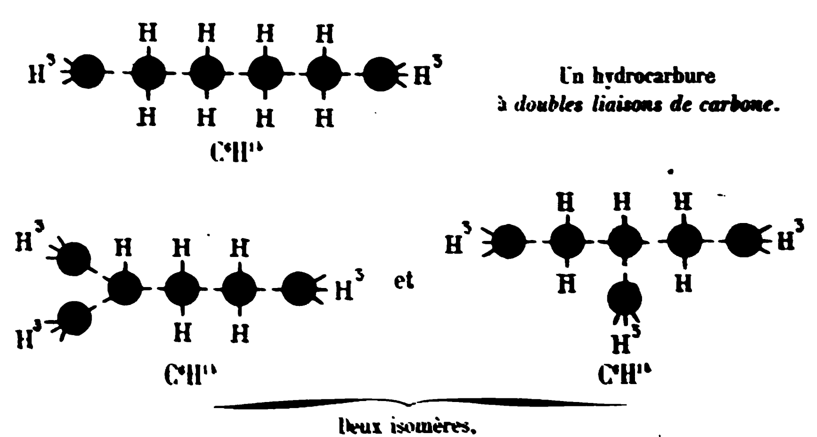
Cinq atomes de carbone nous donneront de même les cinq composés :



c'est-à-dire trois isomères en $C^5H^{12}$ pour les figures ouvertes, et deux hydrocarbures nouveaux $C^5H^{10}$ et $C^5H^4$ pour les figures fermées :

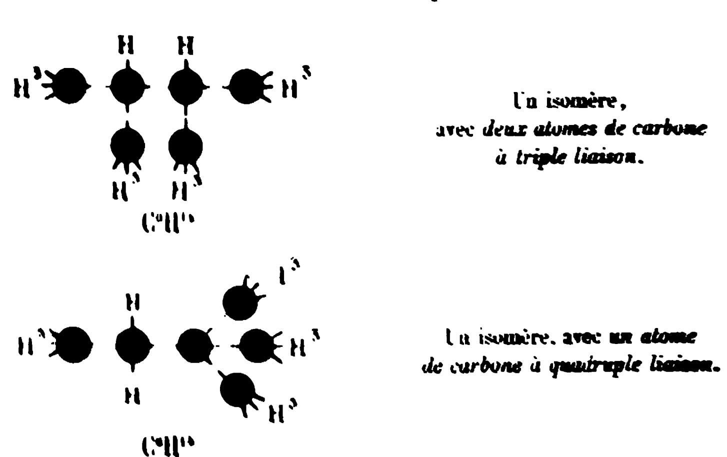



Six atomes de carbone nous donneraient d'abord les cinq hydrocarbures suivants à chaînes ouvertes :




Un hydrocarbure à *doubles liaisons de carbone.*

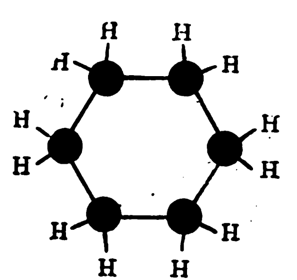
Deux isomères, avec *un atome de carbone à triple liaison.*




Un isomère, avec *deux atomes de carbone à triple liaison.*

Un isomère, avec *un atome de carbone à quadruple liaison.*

En tout, cinq hydrocarbures répondent à la composition $C^6H^{14}$ sans compter les composés à chaîne fermée tels que serait le corps représenté par :




Disons ici par anticipation que tous les corps de même composition, mais de structure et, comme nous le verrons, de propriétés différentes, se nomment des *isomères*.

Or l'expérience a démontré que tous les corps isomères de structure différente que prévoit la loi des agrégations atomiques fondée sur l'atomicité des éléments, peuvent être obtenus, et que leur nombre théorique n'a jamais été dépassé. Ainsi 6 atomes de carbone et 14 atomes d'hydrogène peuvent s'unir de six façons différentes pour donner 6 isomères doués de propriétés différentes, quoique de composition identique $C^6H^{14}$, mais on ne saurait en obtenir un septième.

On remarquera qu'en exprimant par *n* le nombre d'atomes de carbone des hydrocarbures saturés à chaîne ouverte ci-dessus cités, tous répondent à la formule générale $C^nH^{2n+2}$.

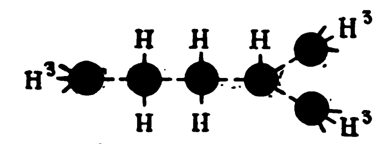
Si l'on calcule d'après ces théories le nombre d'isomères en $C^nH^{2n+2}$ qui correspond à 10, 11, 12 et 13 atomes de carbone, on trouvera [1]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pour. . . . . . . . . . | $n=10$ | $n=11$ | $n=12$ | $n=13$ |
| Nombre des isomères. . . | 75 | 159 | 357 | 799 |

progression de *raison* égale à 2,2 environ qui conduit pour 20 atomes de carbone saturés par 44 atomes d'hydrogène à 200 000 isomères à peu près.

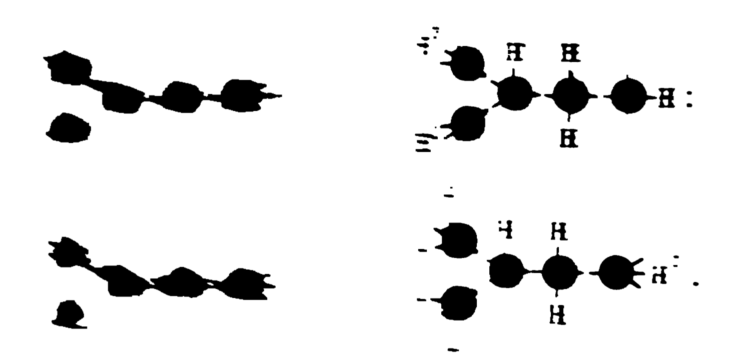
Considérons maintenant non plus la série *saturée* $C^nH^{2n+2}$, mais la série *non saturée* $C^nH^{2n}$. Pour l'obtenir nous observerons que dans chacun des hydrocarbures saturés précédents on peut enlever deux atomes d'hydrogène à deux quelconques des points de la chaîne saturée.

Nous avons trouvé 3 isomères saturés en $C^5H^{12}$. Si nous ne considérons qu'un seul de ces 3 isomères, celui qui a la structure :




(1) Suivant Cayley.

. . . . . . . . . . . . . isomères en $C^4H^{10}$ ci-dessous repré-




. . . . . . . . . . . . . construirions de même
. . . . . . . . . . . . . dérivés de l'un quel-
. . . . . . . . . . . . . différente de celle qui est

. . . . . . . . . . . . . isomères, comme c'était le
. . . . . . . . . . . . . isomères. Pour l'hydro-
. . . . . . . . . . . . . on peut dire que ce
. . . . . . . . . . . . .

. . . . . . . . . . . . . avec les hydro-
. . . . . . . . . . . . . sorte que la multi-
. . . . . . . . . . . . . hydrogène en

. . . . . . . . . . . . . carbone à 4, 5,
. . . . . . . . . . . . . combinaisons

. . . . . . . . . . . . . encore si nous
. . . . . . . . . . . . . côte du car-
. . . . . . . . . . . . .

. . . . . . . . . . . . . combinaisons orga-

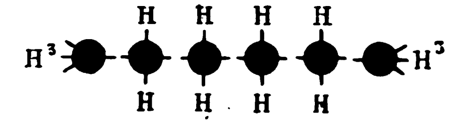
. . . . . . . . . . . . . des
. . . . . . . . . . . . . encore mysté-
. . . . . . . . . . . . . éléments.
. . . . . . . . . . . . . fournissent les
. . . . . . . . . . . . . à sa guise, les
. . . . . . . . . . . . . extérieur. Elle
. . . . . . . . . . . . . es fonc-
. . . . . . . . . . . . . arrangements molécu-

laires d'une extrême finesse que comportent les isomēries multiples de chaque association d'atomes, et la variation qu'apporte dans les propriétés la différence dans le mode d'agrégation, ou l'état de saturation ou de non-saturation de molécules aptes à se modifier d'un instant à l'autre, sans doute la vie ne trouverait point les instruments nécessaires à l'excessive délicatesse de ses multiples besoins.

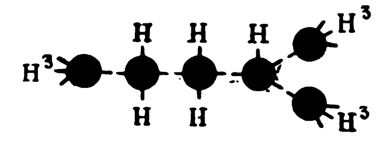
**Corps cycliques et corps acycliques.** — Au milieu de cette multitude de principes immédiats naturels, obtenus par l'art ou prévus par la théorie, il a fallu que le chimiste mît de l'ordre, et qu'il classât d'une manière méthodique chacune des espèces connues, naturelle ou artificielle, avant de l'étudier. Or, malgré le nombre immense de substances organiques les lois de cette classification sont d'une simplicité merveilleuse.

Une chaîne formée d'atomes de carbone réunis deux à deux par deux points d'attraction représente le mode de liaison le plus simple de ces éléments tétratomiques :

Si dans cette chaîne à 6 atomes de carbone nous saturons entièrement cet élément par de l'hydrogène, nous aurons :



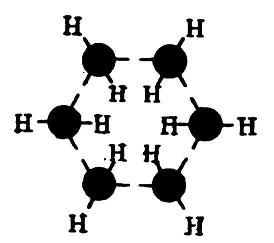

Nous avons vu plus haut (p. 66) qu'il y avait 6 isomères répondant à cette composition; ils résultent tous de la saturation par de l'hydrogène des 6 atomes de carbone réunis en chaînes ouvertes, soit qu'elles n'aient pas, soit qu'elles aient des chaînons latéraux, comme dans l'hydrocarbure :



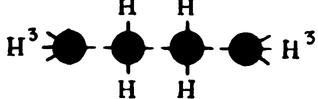

Les hydrocarbures saturés en $C^n$, formés en chaînes ouvertes comme les précédentes, répondent tous à la formule $C^nH^{2n+2}$.

Si nous prenons un de ces hydrocarbures $C^6H^{14}$, par exemple celui dont la structure est la plus simple, et si nous rapprochons les deux bouts de la chaîne, les 2 atomes placés à ses extrémités ne pourront s'unir que si nous enlevons l'atome d'hydrogène placé à chacun des

bouts de la chaîne. Grâce à cette soudure des deux extrémités nous obtiendrons un nouveau corps *saturé* répondant à la formule $C^6H^{12}$ et qui aura la structure



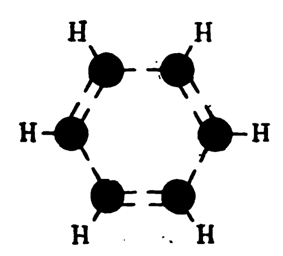

De même le corps le plus simple en $C^4$ répond à la constitution à chaîne ouverte :




il aura la formule $C^4H^{10}$. Mais si nous fermons la chaîne, il aura la structure :

ce corps sera saturé comme l'était $C^4H^{10}$, mais il répondra cette fois à la formule $C^4H^8$ ; les pétroles du Caucase étudiés par M. Schutzenberger répondent, en effet, à cet état de saturation et sans doute aussi à cette remarquable constitution.

On conçoit encore (et la constitution ainsi que les propriétés d'un immense nombre de corps sont expliquées par cette hypothèse) que les atomes de carbone de la molécule puissent se souder par un point d'attraction à droite, par deux à gauche, et ainsi de suite en alternant. Pour la chaîne fermée à 6 atomes de carbone on arrive ainsi à construire la figure hexagonale d'un hydrocarbure $C^6H^6$ :



La benzine et ses nombreux homologues et dérivés répondent à cette constitution.

Tous les corps où les deux extrémités de la chaîne viennent ainsi se souder bout à bout sont dits *cycliques*, ou *à chaîne fermée;* les autres sont dits *acycliques*, à *chaîne ouverte*, ou *arborescents*.

Les corps à chaîne ouverte ou *acycliques* sont faciles à distinguer des corps à chaîne fermée ou *cycliques*.

1° *Par leur composition*. Les hydrocarbures *saturés* répondent à la formule générale $C^nH^{2n+2}$ dans tous les *corps acycliques;* les corps *cycliques saturés* correspondent tous à des hydrocarbures en $C^nH^{2n}$ ou $C^nH^{2n-2m}$.

2° *Par leurs propriétés fondamentales*. Les corps cycliques diffèrent des corps acycliques par leurs réactions générales et par la nature des dérivés qu'ils fournissent sous l'influence des substitutions qu'ils peuvent subir. La résistance des composés à *chaîne fermée* à se saturer d'hydrogène, la nature phénolique des dérivés en OH des groupes saturés, l'aptitude des composés nitrés à se produire et à se transformer en ammoniaques composées sous l'influence des réducteurs, la résistance de leurs dérivés chlorés ou bromés à subir les doubles décompositions en présence de l'eau ou des alcalis, etc., constituent un ensemble de propriétés générales qui les distinguent des corps acycliques. Nous sommes donc amenés à diviser les corps organiques que nous allons étudier en deux grands groupes : les corps *acycliques* ou à *chaîne ouverte* et les *corps cycliques* ou à *chaîne fermée*.

Nous commencerons par nous occuper des *composés acycliques*.

---

# PREMIÈRE PARTIE

## CORPS ACYCLIQUES OU A CHAINES OUVERTES

Pour étudier les corps organiques, qu'ils soient à chaînes ouvertes ou fermées, nous suivrons l'ordre de complication croissant de la molécule. Nous décrirons successivement dans ce livre :

1° Les corps ne contenant que *carbone* et *hydrogène*: HYDROCARBURES.

2° Les corps en *carbone, hydrogène* et *oxygène :* ALCOOLS, ÉTHERS, ALDÉHYDES, ACIDES, ACÉTONES.

3° Les corps en *carbone, hydrogène, oxygène* et *azote :* AMINES, AMIDES, NITRILES, etc.

**Les corps contenant du chlore, du brome, du soufre, du phosphore, etc., seront classés à côté des composés dans lesquels ces éléments complémentaires, que l'on rencontre du reste rarement, sont venus se substituer aux autres éléments des corps organiques.**

---

# SECTION PREMIÈRE

## HYDROCARBURES ACYCLIQUES

On divise les hydrocarbures acycliques en hydrocarbures *saturés*, c'est-à-dire en hydrocarbures ne pouvant plus s'unir directement à d'autres éléments, et en hydrocarbures *bi, tétra, hexatomiques*, aptes à s'unir à 2, 4, 6 atomes d'un élément monoatomique. Nous allons décrire successivement ces différentes familles.

### § I

### HYDROCARBURES SATURÉS OU FORMÉNIQUES

$C^nH^{2n+2}$

Les hydrocarbures acycliques saturés portent le nom d'hydrocarbures *forméniques* ou *méthaniques*.

On en connaît aujourd'hui 26, mais nous ne décrirons ici que les deux plus importants : le *gaz des marais* et l'*hydrure d'éthyle*. Nous dirons ensuite un mot seulement du *tétraméthylméthane* $C(CH^3)^4$.

Pour nommer ces corps, on est convenu d'indiquer par le préfixe *proto, deuto, tri, tétra,* le nombre d'atomes de carbone que ces corps contiennent; la terminaison *ane* signifie qu'ils sont saturés (W. Hofmann).

On aura donc :

Le *protane* $CH^4$ (Syn. : *formène, gaz des marais, méthane, hydrogène protocarboné ;*

Le *deutane* $C^2H^6$ (Syn. : *hydrure d'éthyle*) ;

Le *tritane* $C^3H^8$ (Syn. : *hydrure de propyle*) ;

Le *tétrane* $C^4H^{10}$ (Syn. : *hydrure de butyle*), etc.

Voici les noms, les constitutions moléculaires et les points d'ébullition de tous les corps connus de cette famille :

| NOMS. | FORMULES. | CONSTITUTION. | POINTS D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|---|
| Méthane | $CH^3$ | $CH^4$ | Gaz. |
| Éthane | $C^2H^6$ | $CH^3-CH^3$ | Gaz. |
| Protane | $C^3H^8$ | $CH^3-CH^2-CH^3$ | — 17° |
| Butane normal ou diéthyle | $C^4H^{10}$ | $CH^3-CH^2-CH^2-CH^3$ | + 1° |
| Pseudobutane ou triméthyléthane | $C^4H^{10}$ | $CH^3-CH<^{CH^3}_{CH^3}$ | 37° |
| Pentane normal | $C^5H^{12}$ | $CH^3-(CH^2)^3-CH^3$ | 37° |
| Diméthylprotane | $C^5H^{12}$ | $CH^3-CH^2-CH<^{CH^3}_{CH^3}$ | 30° |
| Tétraméthylméthane | $C^5H^{12}$ | $C(CH^3)(CH^3)(CH^3)(CH^3)$ | 9°,5 |
| Hexane normal | $C^6H^{12}$ | $CH^3-(CH^2)^4-CH^3$ | 71°,5 |
| Éthyle isobutyle | $C^6H^{12}$ | $CH^3-(CH^2)^2-CH<^{CH^3}_{CH^3}$ | 62° |
| Diisopropyle | $C^6H^{12}$ | $^{CH^3}_{CH^3}>CH-CH<^{CH^3}_{CH^3}$ | 58° |
| Triméthyléthylméthane | $C^6H^{12}$ | $CH^3-CH^2-C(CH^3)(CH^3)(CH^3)$ | 45° |
| Heptane normal | $C^7H^{16}$ | $CH^3-(CH^2)^5-CH^3$ | 98° |
| Éthylamyle | $C^7H^{16}$ | $CH^3-(CH^2)^3-CH<^{CH^3}_{CH^3}$ | 90° |
| Triéthylméthane | $C^7H^{16}$ | $CH(CH^2-CH^3)(CH^2-CH^3)(CH^2-CH^3)$ | 96° |
| Diméthyldiéthylméthane | $C^7H^{16}$ | $^{CH^3}_{CH^3}>C<^{CH^2-CH^3}_{CH^2-CH^3}$ | 86° |
| Octane normal | $C^8H^{18}$ | $CH^3(CH^2)^6-CH^3$ | 124° |
| Diisobutyle | $C^8H^{18}$ | $^{CH^3}_{CH^3}>CH-CH^2-CH<^{CH^3}_{CH^3}$ | 108° |
| Hydrure de nonyle ou nonane | $C^9H^{20}$ | | 136 à 138° |
| Décane | $C^{10}H^{22}$ | | 158 à 162° |
| Undécane | $C^{11}H^{24}$ | | 180 à 182° |
| Laurane | $C^{12}H^{26}$ | | 198 à 200° |
| Myristane | $C^{14}H^{30}$ | | 236 à 240° |
| Bénylane | $C^{15}H^{32}$ | | 258 à 262° |
| Palmitylane | $C^{16}H^{34}$ | | 280° |

## PROTANE

Syn. : *Formène, méthane, gaz des marais.*

$CH^4$

**Historique.** — Volta découvrit ce gaz en 1778 dans la vase des marais, mais on savait depuis des siècles qu'il se dégage des volcans de boue, ou des fissures du sol dans les pays à pétroles, en Dauphiné, à Bakou, en Pensylvanie et ailleurs, des gaz inflammables que l'on avait aussi signalés dans les mines de houille, surtout en Angleterre. On le nommait alors *grisou* ou *terrou*.

**Préparation.** — Persoz apprit à préparer le formène à l'état de pureté en 1837. Plaçons dans cette cornue de verre vert, revêtue de lut, un mélange d'une partie d'acétate de soude fondu et de deux parties de chaux sodée; puis chauffons assez vivement; un gaz se dégage dès que la cornue est au rouge naissant. Nous le lavons dans de l'acide sulfurique et nous le recueillons sur l'eau. Il répond à la formule $CH^4$ et se produit d'après l équation :

$$C^2H^3O^2Na + NaHO = CO^3Na^2 + CH^4$$

**Propriétés physiques.** — Le protane est un gaz à peu près permanent; toutefois, fortement refroidi et comprimé à plus de cent atmosphères, puis soumis à une brusque détente, il peut être liquéfié. A l'état gazeux il est sans couleur, à peine odorant. Sa densité 0,56 est 8 fois plus forte que celle de l'hydrogène, comme l'indique la théorie. Son *poids moléculaire* $= 0,56 \times 28,88 = 16,1$ ; théorie $= 16$ pour le *poids moléculaire* $H^2 = 2$.

Le protane est à peine soluble dans l'eau ; l'alcool en dissout un demi-volume.

**Propriétés chimiques.** — Il brûle avec une flamme jaunâtre peu éclairante; 16 grammes (ou $CH^4$) dégagent en brûlant 213,5 calories, quantité inférieure de 1,5 calorie à la chaleur qui serait dégagée par les éléments $H^4$ et C qui forment ce corps en supposant qu'ils eussent brûlé séparément sans être combinés. Une calorie et demie est donc la mesure de la chaleur qui s'est produite quand $H^4$ s'est uni à C (à l'état de diamant). *Cette quantité mesure l'affinité ou force qui réunit ces éléments* C *et* $H^4$ *dans le gaz des marais* [1].

[1] En réalité, la quantité de chaleur dégagée par l'union de l'atome C à l'*état gazeux et atomique* à 4 atomes H est fort supérieure à ce chiffre. En effet, 12 grammes de carbone *diamant* dégagent en brûlant 94 calories, 12 grammes de carbone *amorphe* en dégagent 97. Donc ce diamant en se transformant en carbone amorphe absorbe 3 calories, et ce carbone amorphe à son tour en absorberait encore davantage en se transformant en carbone *atomique*. Toute cette chaleur doit être employée avant toute combinaison à séparer les atomes du car-

Le formène détone violemment au rouge avec l'oxygène dont il absorbe deux fois son volume :

$$\underset{\text{2 volumes.}}{CH^4} + \underset{\text{4 volumes.}}{2O^2} = \underset{\text{2 volumes.}}{CO^2} + \underset{\text{2 volumes.}}{2H^2O}$$

Ce petit flacon rempli de ce mélange gazeux donne lieu à une forte détonation quand je l'allume ; le vase peut casser entre les mains de l'opérateur, qui doit l'entourer d'un linge mouillé. De cette expérience faite dans l'eudiomètre avec tous les soins nécessaires pour les mesures exactes l'on déduit la composition du gaz formène.

Le formène est saturé ; il ne pourra donc s'unir *directement* à aucun corps, ni au chlore, ni au brome, ni à l'acide sulfurique. Toutefois voyez ce flacon où j'ai fait arriver des volumes égaux de formène et de chlore et que j'ai ensuite laissé à la lumière solaire réfléchie au préalable sur un mur (la lumière diffuse est insuffisante). Je l'ouvre : il s'en échappe une vapeur acide fumante. C'est de l'acide chlorhydrique, et si je fais l'expérience soigneusement, je constate qu'il s'est produit en même temps un gaz particulier répondant à la formule $CH^3Cl$. L'équation suivante indique son mode de genèse :

$$CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl + HCl$$

le chlore est donc venu dans le formène enlever, sous forme d'acide chlorhydrique, un atome d'*hydrogène* et *se substituer* à cet atome H en conservant à la molécule son type $CR^4$ primitif. Nous n'avons plus ici du *formène*, mais du *formène chloré*, ou chlorure de méthyle, dérivé que nous étudierons bientôt. Ces faits de remplacement d'un atome d'une espèce (H) par un atome d'une autre espèce (Cl) doué de même atomicité, sont très nombreux en

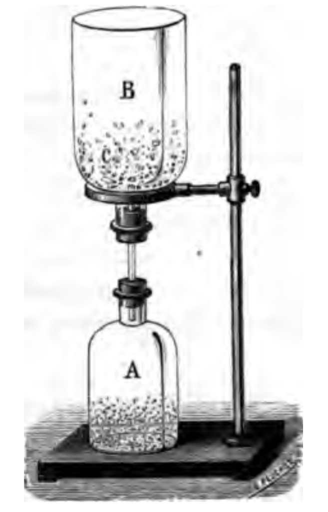



Fig. 18.
Substitutions chlorées du formène.

bone diamant d'abord et à le transformer ensuite en carbone vapeur susceptible de s'unir à $H^4$.

La quantité de chaleur capable de faire passer un atome de carbone de l'état solide à l'état atomique a été, par des considérations diverses, appréciée = à 37 calories ordinaires ; si l'on ajoute 1,5 calorie qui unit C diamant à $H^4$, on trouve que la quantité de calories qui se produiraient par l'union d'un atome C gazeux à un atome H n'est pas inférieure à 40 calories ; c'est-à-dire que la force qui unit 12 grammes de carbone à 4 grammes d'hydrogène est au moins capable de produire 17 000 kilogrammètres par seconde, si l'on tient compte de l'équivalent mécanique de la chaleur. De même l'hydrogène moléculaire dégage en brûlant 29,5 calories par gramme d'hydrogène, et en dégagerait un bien plus grand nombre si une partie de la chaleur n'était pas utilisée à séparer les deux atomes $H^2$ de la molécule,

chimie organique ; ils portent le nom de ***phénomènes de substitution*** et ont été découverts par J.-B Dumas en 1834.

Et voici une expérience célèbre qui va vous montrer l'intérêt et la haute portée de ces phénomènes de substitution. Elle est due à l'illustre chimiste que nous venons de nommer. Dans ces deux flacons superposés AB (fig. 18), réunis entre eux par un tube étroit, j'ai placé du chlore en haut, du formène en bas. Le volume de chlore est quadruple environ de celui du formène. J'ai exposé le tout d'abord à la lumière atténuée par sa réflexion sur une surface non polie, un mur par exemple, puis peu à peu et plus tard à la lumière directe. Il s'établit entre les deux gaz un échange graduel, et il s'opère une série de combinaisons. Une huile apparaît, des cristaux se déposent en A et B. Si j'en faisais une étude attentive, j'observerais qu'ils répondent aux réactions successives suivantes :

1° $CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl + HCl$
Gaz des marais. — Formène chloré.

2° $CH^3Cl + Cl^2 = CH^2Cl^2 + HCl$
Formène chloré. — Formène bichloré.

3° $CH^2Cl^2 + Cl^2 = CHCl^3 + HCl$
Formène bichloré. — Chloroforme.

4° $CHCl^3 + Cl^2 = CCl^4 + HCl$
Chloroforme. — Perchlorure de carbone.

Voilà donc opérée dans le gaz des marais la substitution successive de 1, 2, 3, 4 atomes de chlore à 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène, avec conservation du *type primitif* $CR^4$ ; tous ces corps sont saturés au même titre que le formène lui-même, et tous, sauf le dernier qui ne contient plus d'hydrogène, sont aptes à subir la substitution de H par Cl.

De ces substitutions résultent quatre corps d'un grand intérêt ; deux d'entre eux, en particulier le *chlorure de méthyle* $CH^3Cl$ et le ***chloroforme*** $CHCl^3$, méritent une étude spéciale.

## FORMÈNE MONOCHLORÉ OU CHLORURE DE MÉTHYLE

$CH^3Cl$

On a vu plus haut comment il dérive de l'action du chlore sur le gaz des marais. Mais on peut le produire aussi en distillant un mélange de 1 partie d'alcool méthylique (esprit-de-bois) et de 3 parties d'acide sulfurique, avec 2 parties de sel marin ; on lave le gaz dans de l'eau alcaline et on le recueille sur la cuve à mercure.

Aujourd'hui le formène monochloré se prépare industriellement en grand lorsqu'on détruit par la chaleur les vinasses résultant de la fabrication du *salin* de betteraves qui est une source de potasse. Ces vinasses contiennent une base organique, la *bétaïne* ou *triméthylglycocolle*, dont le chlorhydrate se décompose à chaud en donnant du chlorhydrate de triméthylamine que la chaleur dédouble lui-même de la façon suivante :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de triméthylamine.}}{ClH.Az(CH^3)^3} = \underset{\text{Formène chloré.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Diméthylamine.}}{AzH(CH^3)^2}$$

puis le chlorhydrate de la base $AzH(CH^3)^2$ se décompose à son tour par la chaleur et donne :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de diméthylamine.}}{AzH(CH^3)^2HCl} = \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Méthylamine.}}{AzH^2(CH^3)}$$

et ainsi de suite. Le gaz chlorure de méthyle ainsi formé au cours de ces réactions successives est lavé aux acides et aux alcalis, recueilli et condensé sous pression dans des siphons qui permettent de le manier et de l'expédier.

Le *formène monochloré* bout à — 23°,7. Traité par la potasse à 120°, il donne de l'esprit-de-bois $CH^3.OH$ :

$$CH^3Cl + KOH = KCl + CH^3(OH)$$

Le chlorure de méthyle est utilisé par les médecins comme anesthésique et réfrigérant local. Il ferait disparaître les douleurs du rhumatisme chronique (*Debove*).

Il est employé dans la fabrication des matières colorantes de la houille.

Il sert à produire des froids intenses. Voici (fig. 19) du chlorure de méthyle liquide que je verse dans ce large tube A placé lui-même dans un flacon C où quelques parcelles de chlorure de calcium empêchent l'accès de la vapeur d'eau. Dans le tube à chlorure de méthyle nous en avons fixé un plus petit B où nous avons versé un peu de mercure. Au moyen d'une trompe aspirante placée en *t* nous soumettons le chlorure de méthyle à une évaporation rapide ; peu à peu la température s'abaisse au-dessous de — 40°, le mercure se con-



Fig. 19.
Congélation du mercure par évaporation rapide du chlorure de méthyle.

gèle et je puis le forger comme je le fais ici, entre deux plaques de carton ou le manier quelque temps dans cette ouate sans qu'il se liquéfie.

### FORMÈNE TRICHLORÉ OU CHLOROFORME
### $CHCl^3$

**Historique.** — Le chloroforme a été découvert presque à la fois, en 1831, par Soubeiran en France et par Liebig en Allemagne. C'est Flourens à Paris et Simpson à Édimbourg qui ont découvert, en 1847, ses propriétés anesthésiques.

Nous avons dit tout à l'heure que Dumas avait montré qu'on pouvait le faire dériver régulièrement du gaz des marais.

**Préparation.** — Dans cette cornue spacieuse nous avons introduit un mélange de 3 parties d'alcool ordinaire, 20 parties de chlorure de chaux, 10 de chaux éteinte et 80 d'eau. Après avoir bien mélangé, nous chauffons lentement. Il se déclare bientôt une réaction tumultueuse. Nous éteignons le feu, pour le rallumer quand la mousse est tombée. Dans le récipient passe un liquide huileux; il tombe au fond de l'eau, qui distille en même temps que lui. On le sépare, on le redistille, on le purifie ensuite en l'agitant avec de l'acide sulfurique concentré, puis avec de l'eau; enfin on le rectifie et l'on ne recueille que le produit passant à 60°.

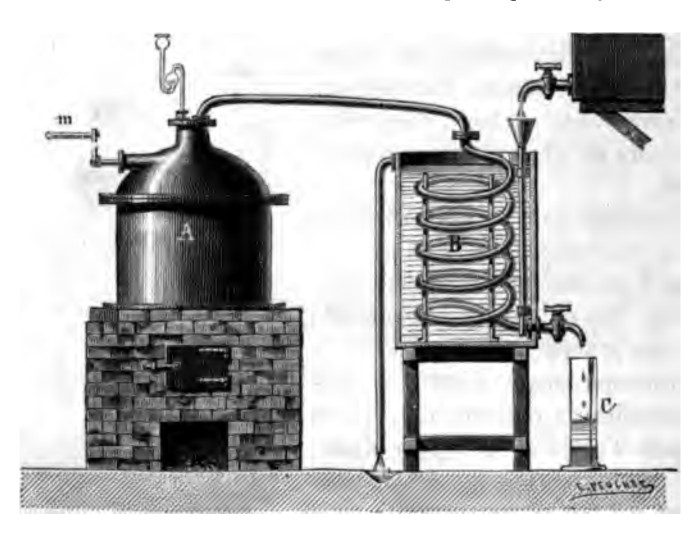



Fig. 20. — Fabrication industrielle du chloroforme.

Dans l'industrie, le mélange de chlorure de chaux, de chaux et d'alcool est chauffé dans un alambic métallique A (fig. 20) et constamment agité, grâce à un malaxeur mû par la manivelle *m*.

La formation du chloroforme peut s'exprimer par les deux équations suivantes, qui supposent que la production de ce corps est précédée de celle du chloral (1) :

1° $C^2H^6O + 2Cl^2 + 2O = C^2HCl^3O + 2H^2O + HCl$
Alcool. Chloral.

2° $2(C^2HCl^3O) + CaH^2O^2 = (CHO^2)^2Ca + 2CHCl^3$
Chloral. Formiate. Chloroforme.

Les gaz abondants qui se dégagent proviennent de ce qu'une partie du formiate de chaux est oxydée à son tour par le chlorure de chaux, d'où résulte du chlorure de calcium $CaCl^2$, de l'eau $H^2O$ et de l'*acide carbonique* $CO^2$.

**Propriétés.** — Le chloroforme est un liquide incolore, mobile, d'odeur douce, suave et pénétrante. Sa densité est de 1,49 à 15°.

Il est insoluble dans l'eau et ne la louchit pas s'il est pur.

Il dissout l'iode, le soufre, le phosphore.

Il bout à 60°,8. Sa tension de vapeur à la température ordinaire est assez forte; un litre d'air saturé de ses vapeurs en contient à 20° un peu plus de 1 gramme, à 30° près de 2 grammes. On a proposé de faire respirer aux malades non plus le chloroforme en nature, mais un mélange régulièrement dosé d'air et de chloroforme (*P. Bert*).

Le chloroforme se décompose à la température de la chaleur rouge en charbon, chlore et acide chlorhydrique,

$$CHCl^3 = C + HCl + Cl^2$$

Il ne brûle que fort difficilement même à l'aide d'une bonne mèche. Traité par le chlore, il se transforme en perchlorure de carbone $CCl^4$. Par la potasse alcoolique il produit une vive réaction et se prend en une masse de cristaux de chlorure de potassium, en même temps qu'il se fait du formiate de potasse :

$$CHCl^3 + KHO = CHKO^2 + 3KCl + 2H^2O$$

Sous l'influence de l'oxygène de l'air et de la lumière, le chloroforme donne de l'oxychlorure de carbone et de l'acide chlorhydrique, *surtout s'il est pur*. On peut obvier à cette rapide décomposition en le mélangeant à quelques centièmes d'éther, d'alcool ou de toluène ; la benzine aux mêmes doses ne le préserve pas. (*J. Regnault.*)

**Caractères de pureté d'un bon chloroforme.** — Le chloroforme du commerce est le plus souvent impur. Certains échantillons peuvent

(1) Le chlorure de chaux $CaO^2Cl^2$ se dédouble dans cette réaction en $CaO + O + Cl^2$ ; on peut donc, pour simplifier, remplacer dans la première équation $2(CaO^2Cl^2)$ par $2O + 2Cl^2$.

contenir une impureté fort dangereuse, l'éther chloroxycarbonique, qui se décompose lentement à la lumière et donne, en présence de l'eau, de l'acide carbonique, de l'alcool et du gaz chlorhydrique :

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown O\,.\,C^2H^5\end{matrix} + H^2O = CO^2 + HCl + C^2H^5\,.\,OH$$

Éther chlorhydrique. — Alcool.

D'ailleurs, le chloroforme peut lui-même, surtout s'il est pur, donner sous la double influence de l'oxygène et de la lumière, du gaz chloroxycarbonique qui est un violent poison :

$$CHCl^3 + O = COCl^2 + HCl$$

Il faut donc que le chirurgien sache reconnaître si le chloroforme est pur et qu'il le conserve dans cet état.

Les caractères de pureté du chloroforme sont les suivants :

1° Il doit bouillir à 60°,8.

2° Il doit rester transparent quand on l'agite avec l'eau (Signe de l'absence d'alcool).

3° Il ne doit ni rougir ni décolorer la teinture du tournesol (Absence d'acide chlorhydrique, de chlore et probablement d'oxychlorure de carbone et d'éther chloroxycarbonique).

4° Il ne doit pas précipiter par le nitrate d'argent (Absence de HCl et très probablement d'éther chloroxycarbonique).

5° Agité avec l'acide sulfurique concentré, il ne doit pas brunir (Absence d'alcools et de diverses matières organiques).

6° Il doit posséder une odeur suave, nullement âcre ni suffocante.

Pour obtenir du chloroforme pur, le produit commercial doit être mis à digérer avec 1 à 2 centièmes d'acide sulfurique concentré, puis être décanté et agité pendant 4 à 5 jours avec de la lessive de soude qui détruit le gaz $COCl^2$ et l'éther chloroxycarbonique. Il doit enfin être lavé à l'eau, séché sur le chlorure de calcium, redistillé et conservé à l'abri de la lumière après addition de quelques centièmes d'éther pur.

**Recherche du chloroforme dans le sang.** — Le chloroforme est un anesthésique puissant, six à huit fois plus actif que l'éther; mais aussi c'est un anesthésique dangereux, vénéneux même dans quelques cas. On l'a quelquefois employé dans un but criminel. Il paralyse les muscles du cœur et des centres respiratoires.

Dans bien des cas il convient donc de le rechercher chez ceux que l'on suppose avoir succombé à un empoisonnement.

On se fonde pour cela sur la volatilité du chloroforme et sa propriété d'être détruit par la chaleur en donnant HCl et $Cl^2$.

Dans cette fiole C (fig. 21) on a introduit le sang suspect de contenir du chloroforme. On chauffe modérément au bain-marie vers 50 à 55° et l'on fait circuler à travers ce sang un courant d'hydrogène bien pur obtenu en A lavé au permanganate de potasse alcalin et au nitrate d'ar-

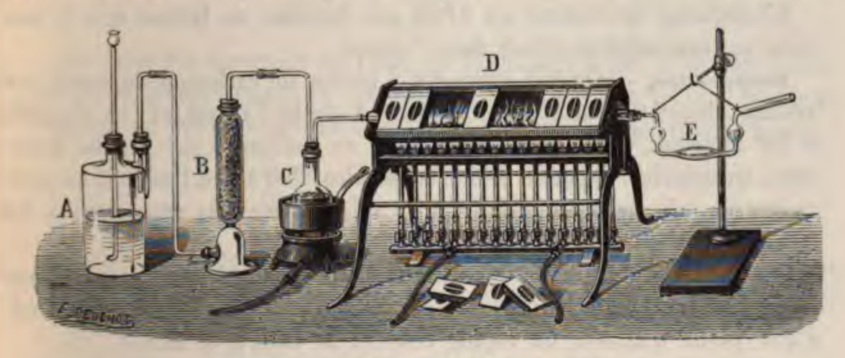



Fig. 21. — Recherche du chloroforme dans le sang.

gent. Le chloroforme est entraîné par le gaz hydrogène et passe avec lui dans ce tube de porcelaine D rempli de fragments de silex concassé et porté au rouge. Il s'y décompose suivant l'équation connue :

$$CHCl^3 = C + HCl + Cl^2$$

mais en présence de l'hydrogène en excès, il se fait 3 molécules HCl :

$$CHCl^3 + 2H = C + 3HCl$$

Les gaz dus à cette décomposition se rendent dans un tube à trois boules E contenant une solution de nitrate d'argent. Le précipité de chlorure d'argent, s'il apparaît, démontre qu'il s'est formé de l'acide chlorhydrique qui, dans ces conditions, ne peut se produire qu'aux dépens d'un corps chloré facilement volatil introduit dans le sang durant la vie, tels que seraient le chloroforme, le chloral, l'éther chlorhydrique $C^2H^5Cl$.

Si l'on veut définitivement caractériser le chloroforme, il faut recevoir directement, au sortir de la fiole C, les vapeurs déplacées par un courant de gaz inerte dans un petit tube contenant une solution concentrée d'éthylamine alcoolique. Il se dégage alors, en chauffant un peu, l'odeur *caractéristique* des carbylamines.

Ces diverses modifications au procédé de recherche ordinaire du chloroforme appartiennent à l'auteur de cet ouvrage.

## IODOFORME
$CHI^3$

L'iodoforme fut obtenu en 1822 par Sérullas en faisant agir la potasse sur une solution d'iode dans l'alcool.

**Préparation.** — On fait dissoudre 2 parties de carbonate de soude en cristaux dans 10 parties d'eau ; on ajoute 1 partie d'alcool, et l'on chauffe à 70° environ. On projette alors dans ce mélange, par petites fractions successives, 1 partie d'iode en poudre. Peu à peu l'on voit se précipiter de jolis cristaux jaune soufre d'iodoforme. Ils répondent à la formule $CHI^3$.

On obtient une nouvelle quantité d'iodoforme en faisant passer dans les eaux-mères, additionnées de deux parties de carbonate de soude et d'une partie d'alcool, un rapide courant de chlore. (*Filhol.*)

**Propriétés.** — L'iodoforme cristallise en paillettes ou tables hexagonales de couleur jaune citron, d'une odeur safranée, d'une densité de 2,0. Il est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis faibles. Il se dissout dans l'alcool, l'éther, etc. Chauffé, il fond à 120° en se volatilisant et se détruisant en partie. Il est entraîné aisément par la vapeur d'eau bouillante.

L'acide iodhydrique concentré le change, vers 100°, en biiodure de méthylène :

$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHI^3} + HI = \underset{\text{Iodure de méthylène.}}{CH^2I^2} + I^2$$

La potasse alcoolique le transforme en formiate de potasse.

L'*iodoforme* est d'un emploi fort utile en médecine. C'est un anesthésique local, mais surtout un antiseptique et un antiparasitaire puissant. On l'a utilisé en injections et pulvérisations sur la peau et les muqueuses, en pilules, en pommades, etc. On l'emploie dans les affections scrofuleuses, les dartres squameuses, les syphilides, la diphthérie, la fièvre typhoïde, ainsi que dans le pansement des plaies.

La formation de l'iodoforme, ou du moins l'apparition de son odeur safranée, paraît caractériser certaines familles de corps, et en particulier l'alcool. (*Lieben.*) Pour rechercher par ce moyen l'alcool dans une liqueur, on la chauffe dans un tube à essai, on ajoute quelques parcelles d'iode et enfin juste assez de potasse pour décolorer. Il se sépare aussitôt des paillettes d'iodoforme, ou bien son odeur safranée se développe.

Cette réaction réussit de même avec l'esprit-de-bois, l'éther, l'acétone, le sucre, le glucose, les gommes, et les matières albuminoïdes. Elle n'est donc caractéristique d'aucune de ces substances.

### DEUTANE OU HYDRURE D'ÉTHYLE

(*Hydrure d'éthylène, diméthyle*)

$C^2H^6$

Ce corps fut découvert en 1848 par Frankland et par Kolbe, en faisant réagir le potassium sur le cyanure d'éthyle. Deux ans après, Frankland l'obtint en décomposant en tube scellé l'iodure de méthyle par le zinc :

$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2CH^3I} + Zn = \underset{\text{Deutane.}}{C^2H^6} + ZnI^2$$

Kolbe l'avait aussi produit en 1849 en décomposant par la pile les acétates alcalins. Nous le préparons ici (fig. 22) par cette dernière mé-

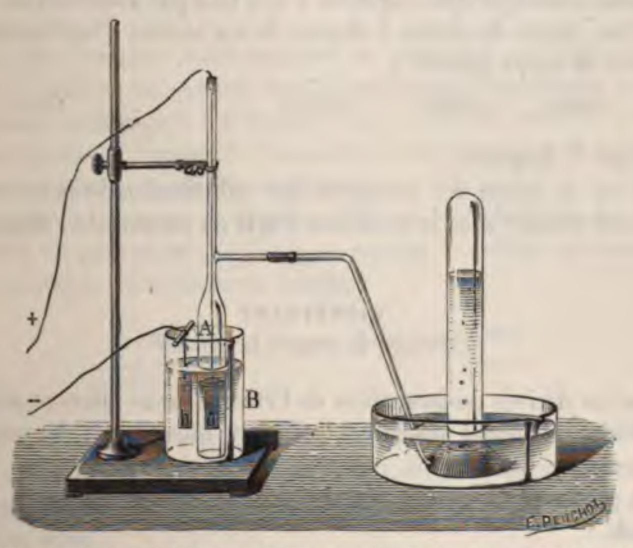



Fig. 22. — Production de l'hydrure d'éthyle par l'électrolyse de l'acétate de potasse.

thode. Dans ce vase B est une solution à 35 pour 100 d'acétate de potasse que j'électrolyse par six éléments Bunsen. La liqueur se décompose à froid. L'hydrogène s'échappe par la lame négative, tandis qu'au pôle positif A je recueille de l'hydrure d'éthyle suivant l'équation :

$$2\underset{\text{Acétate de potasse.}}{\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CO-OK\end{matrix}} + 2H^2O = \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Bicarbonate de potasse.}}{2\ CO^3KH} + H^2$$

C'est Wurtz et plus tard Schorlemmer qui démontrèrent que le gaz ainsi produit n'est pas du méthyle, mais du diméthyle ou hydrure

d'éthyle $C^2H^5.H$ identique à celui qu'on obtient en décomposant l'iodure d'éthyle par l'eau et le zinc.

**Propriétés.** — L'éthane possède toutes les propriétés générales du *méthane*. Il est comme lui saturé, par conséquent inapte aux combinaisons directes avec O, $Cl^2$, $Br^2$, $SO^4H^2$..., mais capable aussi de se prêter, comme lui, à de nombreuses substitutions. Le corps qui se produit quand on remplace dans l'éthane un atome d'hydrogène par un atome de chlore, dans les mêmes conditions que celles indiquées pour le gaz formène, se forme suivant l'équation :

$$C^2H^6 + Cl^2 = C^2H^5Cl + HCl$$

C'est l'*éther chlorhydrique ordinaire*, qui, traité par la potasse, donne l'alcool vinique.

Cet éther chlorhydrique engendre à son tour par substitutions successives d'un atome de chlore à chacun de ses atomes d'hydrogène, toute une série de corps chlorés :

$$C^2H^5Cl \quad C^2H^4Cl^2 \quad C^2H^3Cl^3 \quad .... \quad C^2Cl^6$$

étudiés par V. Regnault.

Il en est de même des composés par substitution bromés ou iodés qu'on peut obtenir avec le brome ou l'iode en partant de l'éthane.

### NITRÉTHANE

$C^2H^5(AzO^2)$ ou $(C^2H^5)-Az=(O-O)'$

Parmi les dérivés remarquables de l'éthane, nous citerons seulement le *nitréthane*, corps nitré explosif fort intéressant, découvert par V. Meyer.

Il se prépare en faisant réagir l'*azotite d'argent* sur le deutane monoiodé :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + AzO^2Ag = AgI + \underset{\text{Nitréthane.}}{C^2H^5(AzO^2)}$$

C'est un liquide éthéré, insoluble dans l'eau, de densité $= 1,058$; bouillant à 112°.

Il a même composition que l'*éther nitreux*, mais non même constitution :

$$\underset{\text{Éther nitreux.}}{(C^2H^5)-O-Az=O} \quad \text{ou} \quad C^2H^5(AzO^2)$$

$$\underset{\text{Nitréthane.}}{(C^2H^5)-Az=(O-O)'} \quad \text{ou} \quad C^2H^5(AzO^2)$$

Ces corps de même composition, mais où les éléments contractent entre

eux des liaisons différentes et qui sont doués de propriétés fort dissemblables, sont donc *isomères*.

AUTRES COMPOSÉS DE LA SÉRIE DU MÉTHANE

Frankland et Wurtz ont donné une méthode générale pour obtenir les divers termes de la série des hydrocarbures saturés acycliques. Elle consiste à traiter par le zinc ou le sodium chacun des hydrocarbures inférieurs de cette série, après y avoir fait la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome d'iode. Veut-on obtenir l'*hydrure d'éthyle* ou diméthyle? On réalisera la réaction :

$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2CH^3I} + 2Na = 2NaI + \underset{\text{Diméthyle.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3\end{matrix}}$$

Ainsi que l'indique cette équation, le corps qui se forme ici n'est pas $CH^3$, le radical du gaz des marais, mais bien l'homologue supérieur du méthane, le diméthyle ou deutane $C^2H^6$ ou $CH^3\text{-}CH^3$, comme le démontrent sa densité de vapeur et l'ensemble de ses dérivés qui contiennent généralement deux atomes de carbone.

De même si, prenant ce deutane $C^2H^6$, on le transforme en deutane iodé $C^2H^5I$, on pourra faire agir sur ce dernier le sodium qui donnera le tétrane (*diéthyle* ou hydrure de butyle) :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle ou deutane iodé.}}{2\,C^2H^5I} + 2\,Na = 2\,NaI + \underset{\text{Diéthyle.}}{C^4H^{10}}$$

Veut-on obtenir le corps $C^3H^8$ intermédiaire entre $C^2H^6$ et $C^4H^{10}$? On pourra le produire en faisant réagir le sodium au bain-marie sur un mélange à équivalents égaux de l'iodure en $C^2$ et de l'iodure en C. Ainsi l'on aura :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + 2Na = \underset{\text{Éthylméthyle.}}{\begin{matrix}C^2H^5\\|\\CH^3\end{matrix}}$$

On obtiendrait de même le *méthylpropyle* $\begin{matrix}C^3H^5\\|\\CH^3\end{matrix}$, etc.

Il est bon de remarquer que ce corps $C^4H^8$ est identique de propriétés avec le diéthyle $\begin{matrix}C^2H^5\\|\\C^2H^5\end{matrix}$, saturé comme lui, mais obtenu par l'action du sodium sur l'iodure d'éthyle. C'est ce que permet de prévoir l'application à ces formules des lois précédemment exposées, relatives à l'atomi-

cité des éléments et à la structure des molécules. Leurs deux formules de constitution montrent clairement cette identité :

$$\begin{array}{c|c} \mathrm{H} & \mathrm{H\ \ H\ \ H} \\ \mathrm{H-C-} & \mathrm{-C-C-C-H} \\ \mathrm{H} & \mathrm{H\ \ H\ \ H} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c|c} \mathrm{H\ \ H} & \mathrm{H\ \ H} \\ \mathrm{H-C-C-} & \mathrm{-C-C-H} \\ \mathrm{H\ \ H} & \mathrm{H\ \ H} \end{array}$$

Méthylpropyle. Diéthyle.

Des hydrocarbures appartenant à la famille des hydrocarbures saturés se forment toujours quand on chauffe à 280° avec de l'acide iodhydrique très concentré un composé organique quelconque. L'hydrocarbure qui prend naissance contient le même nombre d'atomes de carbone que le corps dont il dérive. Par exemple :

$$\underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^6O^2} + 6HI = \underset{\text{Hydrure de propyle.}}{C^3H^8} + 2H^2O + 3I^2$$

Cette observation importante, due à M. Berthelot, a pour conséquence une méthode qui permet d'obtenir, dans bien des cas, le poids moléculaire et certaines données relatives à la constitution de divers corps d'après la densité de vapeur des hydrocarbures saturés correspondants.

---

# SEPTIÈME LEÇON

APPENDICE AUX HYDROCARBURES SATURÉS. — PÉTROLES D'AMÉRIQUE
COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES

## PÉTROLES D'AMÉRIQUE

Les pétroles qui nous viennent depuis 1859, de l'Amérique du Nord (Pensylvanie, Californie, Illinois, Canada), avaient été déjà observés dès une antiquité fort reculée dans les Indes, la Perse, la Chine, sur les bords de la Caspienne, à Gabian près de Montpellier. Ils sortent du sol soit sous forme de fontaines jaillissantes, soit en nappes qui constituent le naphte, soit à l'état de gaz inflammables. Il suffit, à Bakou, de gratter la terre pour obtenir des gaz combustibles. On exploite aussi des pétroles en Alsace, dans les départements de l'Hérault et de l'Isère, à Saint-Boès dans les Basses-Pyrénées, en Algérie, etc.

MM. Pelouze et Cahours, vers 1862, étudiant les *pétroles américains*, observèrent qu'ils sont essentiellement formés d'hydrocarbures liquides appartenant surtout à la série du méthane [1]. Ils distinguèrent dans

[1] On y trouve mélangés quelques hydrocarbures éthyléniques.

ces huiles minérales depuis le butane $C^4H^{10}$, bouillant à 0°, jusqu'à l'hexadécaène $C^{16}H^{34}$, bouillant à 280°. Depuis, M. Reynolds et M. Lefebvre ont retrouvé dans ces hydrocarbures l'éthane $C^2H^6$ et le propane $C^3H^8$; l'on sait enfin qu'il existe encore dans ces pétroles des hydrocarbures qui ne bouillent qu'à la température du rouge.

On peut donc admettre que les pétroles naturels contiennent toute la série des homologues du gaz des marais.

En Amérique, ces pétroles sont recueillis à une profondeur de 100 à 200 mètres au moyen de trous de sonde dans lesquels on installe une pompe aspirante et foulante qui les ramène au jour en même temps que de l'eau et des sables. Il suffit de les séparer de l'eau sur laquelle ils viennent surnager, de les agiter avec de l'acide sulfurique concentré et de les distiller dans des cornues de fer chauffées à la vapeur pour les obtenir tels qu'ils nous arrivent.

Quelle est leur origine? Elle ne paraît pas devoir être recherchée dans la distillation ou la décomposition souterraine de résidus végétaux tels que la houille. L'absence dans ces pétroles de la benzine et des hydrocarbures analogues s'oppose à cette hypothèse. D'ailleurs, sur quelques points, aux environs de Smyrne par exemple, ces hydrocarbures sortent du terrain granitique lui-même, au-dessous duquel on sait qu'il ne peut y avoir de dépôts houillers. Le célèbre chimiste russe Mendeleeff a supposé que ces pétroles proviennent de la réaction à haute température de l'eau salée sur les carbures métalliques, et spécialement les carbures de fer qui paraissent exister dans les régions sous-granitiques. On peut en effet comprendre la formation de ces hydrocarbures aux dépens de la fonte et de l'eau, surtout en présence d'acide silicique, d'après les équations suivantes :

$$Fe^2C + 2H^2O = 2FeO + CH^4$$
$$2Fe^2C + 4H^2O = 4FeO + C^2H^6 + H^2$$
$$3Fe^2C + 6H^2O = 6FeO + C^3H^8 + H^4$$

De plus, à la haute température des régions volcaniques profondes, le sel marin, l'eau et la silice peuvent réagir partiellement les uns sur les autres et donner du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Silice.}}{SiO^2} + \underset{\text{Sel marin.}}{2NaCl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Silicate sodique.}}{SiO^2,Na^2O} + 2HCl$$

et l'on sait que l'acide chlorhydrique se retrouve en abondance dans les éruptions volcaniques. Cloëz a montré que la fonte attaquée par l'acide chlorhydrique donne en effet des hydrocarbures, parmi lesquels il a distingué le propylène, l'heptylène, l'octylène et le caprylène, corps qui appartiennent, il est vrai, à la série $C^nH^{2n}$, mais qui accom-

pagnent aussi les pétroles naturels et qui sont aptes à s'hydrogéner sous l'influence de l'hydrogène naissant qui provient de l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'eau sur la fonte. Or, d'après diverses considérations très concordantes, les carbures et sulfures de fer semblent former la partie supérieure du noyau terrestre fondu, la région infragranitique.

Les pétroles commerciaux servent à un grand nombre d'usages. Dans l'industrie, on les sépare par distillation et on les classe suivant l'ordre de leur volatilité et de leur densité de la façon suivante :

1° Les *éthers de pétrole* ou *rhigolènes ;* ce sont les hydrocarbures les plus volatils. Ils bouillent de 0° à 100° et pèsent par litre de 600 à 620 grammes.

2° Les *huiles légères* (*essences de pétrole, ligroïne* du commerce), bouillant de 70 à 120°. Leurs vapeurs forment avec l'air un mélange combustible dangereux, et l'on ne peut les employer pour l'éclairage que dans des lampes spéciales, *lampes à éponge*, si l'on veut éviter les accidents. Ces huiles pèsent de 620 à 720 grammes par litre.

L'*essence de pétrole* est un dissolvant des graisses, du caoutchouc, du soufre, etc. Elle est fort utilisée dans les arts et dans les laboratoires.

3° L'*huile de pétrole, huile lampante, photogène*, pèse de 750 à 820 grammes par litre. L'huile de pétrole est ordinairement utilisée pour l'éclairage. Elle bout de 120 à 280 degrés. Elle ne doit pas prendre feu au contact de la flamme d'une allumette, à moins qu'elle n'ait été portée au préalable à la température de 35 ou 40°. L'allumette enflammée s'éteint si on la plonge dans ce liquide à la température ambiante.

4° Les *huiles lourdes de pétrole*, bouillant de 280 à 380° ; elles pèsent de 820 à 870 grammes par litre. Elles servent au chauffage, à la lubrification des machines et à la conservation des métaux à l'air. On les a aussi employées à l'extraction des alcaloïdes naturels.

5° La *paraffine* ou *graisse minérale* n'est pas distillable directement ; elle pèse par litre de 900 à 950 grammes. C'est une belle substance cireuse, blanche, cristalline, qui fond de 56 à 65° et au delà. Elle est soluble dans 28 parties d'alcool chaud ; avec des précautions spéciales elle peut distiller sans décomposition. Elle est inattaquable par les alcalis et la plupart des acides (*parum affinis*). On en fait des bougies, qui brûlent sans fumée et ne coulent pas. On l'emploie pour fabriquer certaines allumettes sans soufre, pour apprêter les étoffes, le papier photographique négatif, les bains d'huile. Elle sert au graissage des machines et à la fabrication de vernis hydrofuges.

6° Enfin des *goudrons*, corps impurs, mal connus, qui par leur destruction au-dessus du rouge fournissent des hydrocarbures gazeux combustibles.

7° Il faut, à côté de ces produits extraits des pétroles, signaler la singulière substance à laquelle on a donné le nom de *vaseline* et qui jouit aujourd'hui avec raison d'une si grande vogue en pharmacie. C'est une véritable graisse onctueuse, inodore et *inoxydable*, qu'on obtient en distillant les pétroles tant qu'ils fournissent des produits volatils, puis les oxydant à l'air libre et filtrant à chaud sur le noir animal.

L'*ozokérite* ou *paraffine fossile* est surtout formée d'hydrocarbures éthyléniques très riches en carbone. Des mines importantes viennent d'en être découvertes en Roumanie. Il est remarquable qu'on l'ait retrouvée dans certains aérolithes, ce qui est une nouvelle preuve de l'origine ignée de ces hydrocarbures.

Les anciens paraissent avoir préparé le *feu grégeois* avec les huiles de naphte naturelles. Ces huiles étaient déjà employées comme combustibles et huiles pour lampes, à Babylone et à Venise. Les anciens l'utilisaient en frictions contre la gale et autres maladies cutanées.

## RADICAUX ORGANIQUES

L'histoire des combinaisons du *méthane* nous a montré que l'on peut, dans cet hydrocarbure *saturé*, substituer un atome de chlore, de brome, d'iode à un atome d'hydrogène et obtenir les divers composés :

$$CH^3 . H ; \quad CH^3 . Cl ; \quad CH^3 . Br ; \quad CH^3 . I ; \quad \text{etc.}$$

Les dérivés ainsi produits se comportent à beaucoup d'égards comme les chlorures, bromures, iodures minéraux. En effet, à la façon des chlorures, bromures, iodures de zinc ou de cuivre, par exemple, les méthanes chloré, bromé, iodé, lorsqu'on les traite par les alcalis, permettent le remplacement de l'atome Cl,Br,I par le radical OH. S'il s'agit de chlorures métalliques, un hydrate minéral résulte de ce remplacement :

$$ZnCl^2 + 2KHO = Zn(OH)^2 + 2KCl$$

Dans le cas des chlorure, bromure, iodure organiques ci-dessus, un hydrate organique, véritable alcool comme nous le verrons plus loin, se produit suivant le même mécanisme :

$$CH^3Br + KHO = CH^3(OH) + KBr$$

Les chlorures, bromures, iodures métalliques sont aptes aux doubles décompositions salines d'où résultent des sels nouveaux :

$$KI + AzO^3Ag = KAzO^3 + AgI$$

De même, les méthanes chloré, bromé, iodé peuvent, dans des condi-

tions favorables, subir une double décomposition semblable. Leur métalloïde hallogène est remplacé par un résidu d'acide :

$$CH^3I + AzO^3Ag = CH^3 . AzO^3 + AgI$$

Ces combinaisons du méthane d'une part, des métaux et en particulier des métaux monatomiques de l'autre, sont donc comparables et nous pouvons établir entre elles le parallèle suivant :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH^3H$. . . | *Hydrure* de $CH^3$ | KH. . . . | *Hydrure de potassium* |
| $CH^3Cl$ . . . | *Chlorure* — | KCl . . . | *Chlorure* — |
| $CH^3Br$ . . . | *Bromure* — | KBr . . . | *Bromure* — |
| $CH^3I$. . . . | *Iodure* — | KI. . . . | *Iodure* — |
| $CH^3 . OH$ . . | *Hydrate* — | K.OH. . . | *Hydrate* — |
| $CH^3 . NO^3$. . | *Nitrate* — | $K.NO^3$ . . | *Nitrate* — |
| etc. | | etc. | |

Dans ces dérivés organiques, le groupement $CH^3$ correspond donc au potassium : non seulement il joue comme ce métal le rôle électro-positif et sature exactement, comme lui, l'élément ou le groupe électro-négatif qui l'accompagne, mais encore il est apte comme lui à se transporter sans se dissocier d'une combinaison à l'autre et à se prêter aux doubles décompositions, etc... En un mot, ces combinaisons du groupe $CH^3$ correspondent par tout un ensemble de propriétés générales à celles du potassium, du sodium et des métaux.

On a donné le nom de *radicaux* aux groupes d'éléments qui fonctionnent dans les corps organiques à la façon des corps simples minéraux, groupements qui, comme ces derniers, peuvent passer d'une combinaison à l'autre sans se dissocier, et donnent ainsi lieu à des séries de dérivés parallèles à celles que l'on rencontre en chimie minérale lorsqu'on étudie les diverses combinaisons d'un même métalloïde ou d'un même métal.

La conception première des radicaux est de Lavoisier. Réunissant dans un même tableau les combinaisons connues d'un groupe organique, il écrit :

Tableau des combinaisons du *radical malique oxygéné*, ou acide malique,
— — du *radical citrique oxygéné*, ou acide citrique,
— — du *radical oxalique oxygéné*, où acide oxalique, etc.

comme il a déjà dit : Tableau des combinaisons de l'azote ou *radical nitrique*, de *l'arsenic oxygéné* ou acide arsénique, du *radical boracique oxygéné*, etc. Cette conception fut reprise par Berzelius ; mais c'est Liebig qui lui donna toute sa précision et sa généralité, vers 1837, et

en tira les principales déductions. Dans une note présentée par lui le 23 octobre de cette année en collaboration avec Dumas, à l'*Académie des sciences de Paris*, les deux célèbres chimistes s'expriment ainsi :

« Pour produire avec trois ou quatre éléments des combinaisons aussi « variées, et plus variées peut-être que celles qui composent le règne « minéral tout entier, la nature a pris une voie aussi simple qu'inat- « tendue ; car avec des éléments elle a fait des composés qui jouissent « de toutes les propriétés élémentaires des corps simples eux-mêmes... « Telle que nous la concevons, la chimie organique nous présente donc « des *radicaux* qui jouent le même rôle que les métaux ; d'autres à qui « appartient un rôle analogue à celui de l'oxygène, du chlore, du « soufre, etc. Ces radicaux se combinent entre eux ou avec les éléments « proprement dits et donnent ainsi naissance, au moyen des lois les plus « simples de la chimie minérale, à toutes les combinaisons organiques. »

Les radicaux organiques peuvent exister à l'état de liberté : le cyanogène, l'éthylène, les carbylamines, le cacodyle, etc., ou faire partie d'une série de combinaisons telles que les dérivés du méthane ci-dessus cités. Dans ce dernier cas l'on s'est demandé si, à la façon des métaux ou des métalloïdes, le radical organique ne pouvait être isolé, et rendu libre de toute union. Les nombreuses tentatives faites dans ce sens ont montré qu'en général tandis que les groupes d'atomicité paire tels que l'*éthylène* $(C^2H^4)''$, l'*acétylène* $(C^2H^2)^{iv}$, peuvent exister à l'état libre, les radicaux d'atomicité impaire tels que seraient le *méthyle* $CH^3$, l'*éthyle* $C^2H^5$, l'*acétyle* $C^2H^3O$ ne peuvent s'obtenir qu'unis à eux-mêmes ou à d'autres corps.

Deux méthodes furent d'abord imaginées pour obtenir les radicaux organiques dont la conception si simple avec ses multiples conséquences avait frappé l'esprit des chimistes. La première, due à Kolbe, consistait à soumettre à l'électrolyse les composés dont on voulait extraire le radical. Prenons un exemple : diverses considérations permettent de considérer l'acétate de potasse $C^2H^3KO^2$ comme résultant de l'union du méthyle au groupe $CO^2K$. La formule $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO^2K \end{matrix}$ indique cette constitution. Or nous avons vu qu'en décomposant ce sel par la pile, Kolbe avait obtenu en 1849 un gaz répondant, en effet, à la composition centésimale $CH^3$. On pensait donc tenir ce radical : le méthyle, et pouvoir de même obtenir ses analogues. Mais on démontra bientôt que la densité de vapeur de l'hydrocarbure qui se forme dans la réaction de Kolbe répond à un diméthyle $CH^3.CH^3$ formé suivant l'équation déjà exposée :

$$\underset{\text{Acétate de K.}}{2\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO^2K \end{matrix}} + 2KHO = \underset{\text{Diméthyle.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}} + \underset{\text{Carbonate de K et H.}}{2\,CO^3KH} + H^2$$

D'ailleurs, les propriétés de ce prétendu méthyle étaient bien celles d'un corps saturé et non d'un radical.

Une seconde méthode pour obtenir les radicaux organiques fut proposée en 1848 par Frankland. Elle consistait à traiter par le zinc les iodures $CH^3I$... $C^2H^5I$... des radicaux cherchés. En les chauffant avec ce métal à 140-150° on réalise en effet la réaction :

$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\,CH^3I} + \overset{''}{Zn} = \underset{\text{Iodure de zinc.}}{ZnI^2} + \underset{\text{Diméthyle.}}{CH^3-CH^3}$$

Mais encore ici le radical se double en s'unissant à lui-même, et ses principales propriétés, comme sa densité de vapeur, prouvent que c'est un corps saturé aussi différent que possible des corps simples minéraux.

Il en est de même de presque tous les radicaux d'atomicité paire.

Ceux d'atomicité impaire peuvent être au contraire isolés et jouissent en effet de la plupart des propriétés qu'on doit s'attendre à rencontrer dans ces corps. Ainsi le gaz éthylène $C^2H^4$ se comporte comme un vrai radical diatomique et s'unit directement à $Cl^2$ et à $Br^2$ à la façon du plomb ou du cuivre :

$$C^2H^4 + Br^2 = \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2}$$

$$Cu + Br^2 = \underset{\text{Bromure de cuivre.}}{CuBr^2}$$

## COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES

Les recherches entreprises par Frankland pour isoler les radicaux organiques l'amenèrent à la découverte d'une famille de composés des plus intéressants, les *composés organo-métalliques*, substances moitié métalliques moitié organiques, douées de propriétés très singulières.

Lorsque l'on traite par le zinc, en tubes scellés, le méthane iodé ou le deutane iodé, le métal s'unit à l'iode pour donner de l'iodure, mais en même temps le zinc vient remplacer ce métalloïde dans le composé organique :

$$2\,CH^3I + Zn^2 = \begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!>\!Zn + ZnI^2$$

Ce corps $CH^3.\overset{''}{Zn}.CH^3$ qu'on nomme le *zinc-méthyle* n'est pas le premier exemple connu de composés où un corps simple métallique ou métal-

loïdique remplace l'hydrogène dans les hydrocarbures organiques. Déjà en 1842 Bunsen avait isolé le cacodyle :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} \overset{'''}{As} ;$$

composé de même constitution, mais c'est Frankland qui le premier ouvrit la voie qui permet d'arriver aujourd'hui à la synthèse de la plupart de ces corps.

Si l'on traite, en effet, le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle par le sodium, on obtient du *méthylsodium :*

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} Zn + Na^2 = \underset{\text{Méthylsodium.}}{2\,CH^3Na} + Zn$$

qui, traité par les chlorures métalliques, donne l'aluminium-méthyle, le mercuréthyle, etc. En présence de certains chlorures métalloïdiques ils fournissent des dérivés correspondants :

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{2\begin{matrix} C^2H^5 \searrow \\ C^2H^5 \nearrow \end{matrix} Zn} + \underset{\text{Chlorure de silicium.}}{SiCl^4} + \underset{\text{Silicium-éthyle.}}{\overset{''''}{Si}(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{2ZnCl^2}$$

Nous allons faire rapidement l'histoire des principaux composés de cette famille.

## ZINC-ÉTHYLE

$(C^2H^5)^2Zn$

**Préparation.** — Je le prépare ici en faisant réagir au bain-marie, dans une atmosphère d'acide carbonique, de l'iodure d'éthyle sur un excès de zinc en tournure, mélangé au début d'un peu d'alliage de zinc et de sodium. Il se fait ainsi une combinaison cristalline $(C^2H^5)^2 Zn,ZnI^2$ qui se détruit lorsqu'on la surchauffe ensuite au bain d'huile. Le zinc-éthyle passe de 115 à 120°.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, mobile, réfringent, d'une densité de 1,18 à 8°. Il bout à 118°.

L'éther et les carbures d'hydrogène le dissolvent.

L'eau le décompose violemment en donnant de l'hydrate de zinc et de l'hydrure d'éthylène qui s'enflamme à l'air :

$$(C^2H^5)^2Zn + 2H^2O = 2C^2H^6 + ZnO,H^2O$$

Je fais cette belle expérience en versant un peu de zinc-éthyle dans cette longue éprouvette remplie d'acide carbonique et contenant un peu d'eau ; une longue flamme verdâtre s'en échappe aussitôt.

Le zinc-éthyle peut s'oxyder lentement et se transformer en éthylate de zinc :

$$\begin{matrix} C^2H^5-O \\ C^2H^5-O \end{matrix} > Zn$$

Mais, brusquement projeté dans l'air, il brûle avec une flamme verte et une épaisse fumée d'oxyde de zinc.

Par une action ménagée, le chlore, le brome, engendrent avec lui du chlorure ou du bromure d'éthyle :

$$(C^2H^5)^2Zn + 2Cl^2 = 2C^2H^5.Cl + ZnCl^2$$

Nous avons vu plus haut que les métaux alcalins décomposent le zinc-éthyle en donnant du sodium-éthyle, du potassium-éthyle, etc.

La réaction sur le zinc-éthyle des chlorures métalloïdiques et métalliques permet d'obtenir les composés tels que le mercure-éthyle, le plomb-éthyle, le silicium-éthyle :

$$(C^2H^5)^2Zn + HgCl^2 = \underset{\text{Mercuréthyle.}}{(C^2H^5)^2Hg} + ZnCl^2$$

ou

$$2(C^2H^5)^2Zn + SnCl^4 = \underset{\text{Stanéthyle.}}{(C^2H^5)^4Sn} + 2ZnCl^2$$

### STANMÉTHYLE ET STANÉTHYLE

Le *stanméthyle* comme le *stanéthyle* s'obtient facilement en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur les alliages de potassium et d'étain. Il se forme ainsi à la fois :

$\overset{''''}{Sn}(C^2H^5)^4$ . . . . . le *stantétréthyle* bouillant à 181°

$\overset{''''}{Sn}(C^2H^5)^3$ . . . . . le *stantriéthyle*

$\overset{''''}{Sn}(C^2H^5)^2$ . . . . . le *standiéthyle*

qu'on peut séparer grâce à leurs points différents d'ébullition.

Le *stantétréthyle* est un corps saturé. Traité par l'iode, il donne l'iodure de stantriéthyle :

$$Sn(C^2H^5)^4 + I^2 = C^2H^5I + Sn(C^2H^5)^3I$$

Mais les *stantriéthyle* et *standiéthyle* sont de vrais radicaux organo-métalliques, l'un monoatomique, l'autre diatomique, qui s'unissent *directement* au chlore et à l'iode pour former les deux iodures :

$$\underset{\text{Iodure de stantriéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^3I} \quad \text{et} \quad \underset{\text{Biiodure de standiéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^2I^2}$$

### ARSENDIMÉTHYLE OU CACODYLE

$As(CH^3)^2$

**Historique.** — Ce composé et son oxyde existent dans la *liqueur fumante de Cadet*, obtenue en 1760 en distillant l'acétate de potasse avec de l'acide arsénieux. En 1842 Bunsen, dans un magnifique travail, en isola le *cacodyle* $As(CH^3)^2$, dont il fit connaître les remarquables propriétés.

**Préparation.** — Nous distillons au bain de sable un mélange de parties égales d'acétate de potasse et d'acide arsénieux bien sec. Le récipient doit être soigneusement refroidi, et l'on évitera le mieux possible de respirer les vapeurs, fort dangereuses. La liqueur distillée, mélange d'arsenméthyle (*Cacodyle*) et d'oxyde de cacodyle, est lavée à l'eau, rectifiée sur la potasse solide et traitée par l'acide chlorhydrique fort, qui change le tout en chlorure $As(CH^3)^2Cl$, bouillant vers 100°. Ce chlorure étant ensuite distillé sur du zinc en poudre, son radical est mis en liberté :

$$\underset{\text{Chlorure d'arsendiméthyle.}}{2As(CH^3)^2Cl} + Zn = ZnCl^2 + \underset{\text{Arsendiméthyle ou cacodyle.}}{\begin{matrix} As(CH^3)^2 \\ | \\ As(CH^3)^2 \end{matrix}}$$

**Propriétés.** — C'est un liquide bouillant à 170°, cristallisable, transparent, plus dense que l'eau, d'une odeur alliacée, désagréable, très vénéneux. Il est spontanément inflammable à l'air ; soluble dans l'éther et l'alcool.

L'action ménagée de l'oxygène le transforme en oxyde de cacodyle,

$$\underset{\text{Oxyde de cacodyle.}}{(CH^3)^2As-O-As(CH^3)^2}$$

liquide oléagineux, apte à s'oxyder à son tour par l'oxygène humide pour donner un acide, l'*acide cacodylique*. Chose remarquable, cet *acide cacodylique*,

$$\underset{\text{Acide cacodylique.}}{As(CH^3)^2-O-OH}$$

très soluble, contenant 54 pour 100 d'arsenic, n'est nullement vénéneux.

Le chlore transforme successivement le cacodyle en mono et en trichlorure :

$$As(CH^3)^2Cl \qquad \text{et} \qquad As(CH^3)^2Cl^3$$

Décomposé par l'eau, ce dernier reproduit l'acide cacodylique.

L'oxyde de cacodyle s'unit aux acides chlorhydrique et bromhydrique pour donner, avec élimination d'eau, les chlorure et bromure correspondants :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2=As\\(CH^3)^2=As\end{matrix}\!>O + 2HCl = H^2O + 2(CH^3)^2AsCl$$

Oxyde de cacodyle. — Chlorure de cacodyle

Le cacodyle se combine avec le soufre dans les mêmes conditions et les mêmes proportions qu'avec l'oxygène. Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, et forme ainsi les chlorures, bromures, etc., de cacodyle :

$$(CH^3)^2=\overset{'''}{As}-Cl \quad \text{et} \quad (CH^3)^2=\overset{'''''}{As}\equiv Cl^3$$

Chlorure de cacodyle. — Perchlorure de cacodyle.

ou

$$(CH^3)^2=\overset{'''}{As}-I \quad \text{et} \quad (CH^3)^2=\overset{'''''}{As}\equiv I^3, \quad \text{etc.}$$

Iodure de cacodyle. — Periodure de cacodyle.

Le *trichlorure* se décompose vers 40° ou 50° en chlorure de méthyle et dichlorure d'arsen-monométhyle :

$$(CH^3)^2=As=Cl^3 = CH^3Cl + CH^3-As=Cl^2$$

Trichlorure de cacodyle. — Chlorure de méthyle. — Dichlorure d'arsen-monométhyle.

Ce dernier corps constitue le chlorure d'un nouveau radical diatomique qui n'a pas été isolé, mais qui, traité par l'oxyde d'argent, donne l'oxyde correspondant :

$$CH^3-\overset{'''}{As}=O.$$

On voit donc que le cacodyle se comporte comme un vrai *métal composé*. Son aptitude à s'unir aux corps simples, son oxyde salifiable par les acides, ses sels propres aux doubles décompositions, ses combinaisons directes avec les métalloïdes, en un mot toutes ses propriétés en font le type de ces *radicaux* que nous retrouverons souvent sur nos pas en chimie organique, édifices atomiques plus ou moins compliqués, plus ou moins stables, dont nous avons précédemment expliqué, à propos des structures moléculaires et de l'atomicité, la constitution, la raison d'être et les singulières propriétés.

Lorsqu'on fait agir l'iodure de méthyle sur l'arséniure de sodium $AsNa^3$, on obtient la triméthylarsine $As(CH^3)^3$, substance que nous retrouverons plus loin, et qui est l'analogue de l'hydrogène arsénié $AsH^3$ ou de l'ammoniaque $AzH^3$, mais qui n'a plus les propriétés des radicaux organo-métalliques, et qui, tout en se rapprochant du cacodyle par sa constitution, n'appartient pas au groupe de ses dérivés.

---

# HUITIÈME LEÇON

## HYDROCARBURES NON SATURÉS

---

### HYDROCARBURES DIATOMIQUES OU ÉTHYLÉNIQUES
$C^nH^{2n}$

Les hydrocarbures diatomiques $C^nH^{2n}$, nommés aussi *oléfines*, sont, à l'exception de quelques-uns d'entre eux que l'on retire des pétroles américains, des produits artificiels. On en connaît aujourd'hui vingt-trois. A leur tête se trouve l'éthylène $C^2H^4$. Viennent ensuite les propylènes $C^3H^6$, les butylènes $C^4H^8$..., les octylènes $C^8H^{16}$, enfin les margarylènes $C^{11}H^{22}$ et les laurylènes $C^{12}H^{24}$. Suivant une convention généralement adoptée, on les distingue par un nom composé d'un préfixe qui indique le nombre d'atomes de carbone : *deutylène* $C^2H^4$, *tritylène* $C^3H^6$, *pentylène* $C^5H^{10}$, etc., préfixe que l'on fait suivre de la terminaison *ylène*.

Sauf l'éthylène, premier terme de la série, chacun de ces carbures présente de nombreuses isoméries dont nous avons donné plus haut la clef (voy. p. 64). Pour nous en tenir à un exemple simple, on comprend qu'on puisse avoir pour le *propylène* les trois hydrocarbures diatomiques isomères :

| | | |
|---|---|---|
| \| | | \\ / |
| $CH^2$ | $CH^3$ | $CH$ |
| \| | \| | \| |
| $CH^2$ | $-CH$ | $CH^2$ |
| \| | \| | \| |
| $CH^2$ | $CH^2$ | $CH^3$ |
| \| | \| | |

**Préparation.** — Ces hydrocarbures s'obtiennent généralement par la déshydratation des alcools monatomiques ordinaires sous l'influence de certains corps avides d'eau, tels que l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, etc. Exemple :

$$\underset{\text{Alcool de vin.}}{C^2H^6O} = H^2O + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

On peut les préparer aussi par l'action de la chaleur rouge, ou presque rouge, sur les sels alcalins des acides gras mélangés d'un excès d'alcali :

$$\underset{\text{Acétate de potasse.}}{2(CH^3\text{-}CO^2K)} + \underset{\text{Potasse.}}{2KHO} = 2CO^3K^2 + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + 2H^2$$

Comme l'indique cette équation, il se forme ainsi de l'hydrogène libre. En même temps se produisent des hydrocarbures saturés $C^nH^{2n+2}$. Mais on peut séparer aisément les hydrogènes carbonés de la série diatomique $C^nH^{2n}$ au moyen du brome, auquel ils s'unissent directement pour donner un bibromure liquide $C^nH^{2n}Br^2$. Quelques-uns d'entre eux, les hydrocarbures tertiaires, se combinent même à froid aux acides chlorhydrique ou bromhydrique :

$$\underset{\text{Butylène tertiaire.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ =C-CH^3 \\ | \\ =CH^2 \end{matrix}} + HCl = \underset{\text{Chlorure de butyle tertiaire.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ Cl-C-CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}}$$

**Propriétés générales.** — Tous ces hydrocarbures peuvent être considérés comme des radicaux diatomiques, tous s'unissent directement à $Cl^2$, à $Br^2$ et à $H^2$ dans certaines conditions ; tous peuvent s'oxyder indirectement ; tous se combinent plus ou moins aisément à $SO^4H^2$, HCl, HBr et à divers autres composés aptes à compléter leur molécule.

**Tableau des hydrocarbures en $C^nH^{2n}$.** — Les hydrocarbures diatomiques aujourd'hui connus sont les suivants :

Hydrocarbures en $C^nH^{2n}$

| NOMS. | FORMULES. | POINTS D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|
| Éthylène. | $CH^2-CH^2$ | — 40° |
| Propylène. | [illegible] | — 40° |
| Butylène. | [illegible] | — 5° |
| Isobutylène | [illegible] | — 7° |
| Pseudobutylène | [illegible] | — 3° |
| [illegible] | [illegible] | 36° |
| Triméthyléthylène | [illegible] | 35° |
| [illegible] | [illegible] | 25° |
| Hexylène [illegible] | [illegible] | 67° |
| — [illegible] | | 68 à 71° |
| [illegible] | | 68 à 72° |
| [illegible] | — | 74° |

| NOMS. | | FORMULES. | POINTS D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|---|
| Heptylène | α. | $C^7H^{14}$ | 96° |
| — | β. | — | 95° |
| — | γ. | — | 84° |
| — | δ. | — | 77 à 83° |
| — | ε. | — | 81 à 83° |
| Octylène | α. | $C^8H^{16}$ | 125 à 132° |
| — | β. | — | 122 à 128° |
| Cocinylène | | $C^{13}H^{26}$ | 230° |

Nous ne décrirons de ces composés que l'*éthylène* $C^2H^4$ et les *amylènes* $C^5H^{10}$.

## ÉTHYLÈNE

$C^2H^4$

L'*éthylène* ou *deutylène* a été découvert en 1795 par quatre chimistes hollandais. Dumas a fixé ses rapports avec l'alcool et fait connaître ses principales propriétés ; M. Berthelot en a fait la synthèse totale par addition, au rouge, de l'hydrogène à l'acétylène obtenu lui-même avec du charbon d'origine minérale et de l'hydrogène :

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + H^2 = \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

**Préparation.** — L'éthylène se prépare généralement par la déshydratation de l'alcool de vin. Dans ce ballon A (fig. 23) nous mélangeons 1 volume d'alcool avec 2 volumes d'acide sulfurique concentré en ajoutant un peu de sable siliceux pour diviser la masse et l'empêcher de boursoufler, puis nous chauffons au bain de sable. Vers 165° des gaz se dégagent abondamment. Ils contiennent, outre l'éthylène, de la vapeur d'éther, des acides

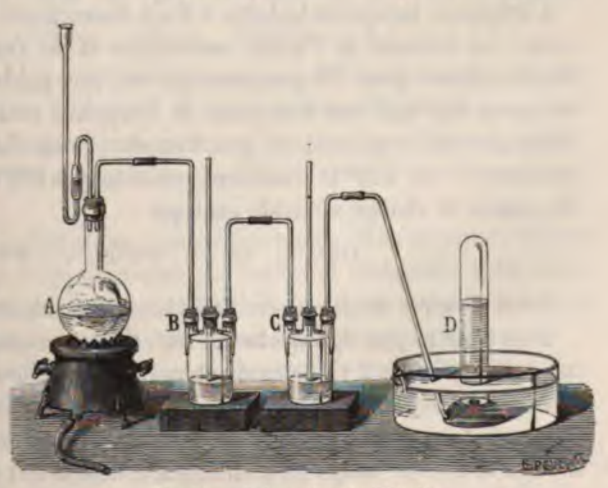


Fig. 23. — Préparation de l'éthylène.

sulfureux et carbonique, de l'oxyde de carbone. Nous enlevons ces impuretés en faisant barboter l'éthylène dans une série de flacons successifs B, C .. à eau, soude et acide sulfurique. Nous recueillons ensuite l'éthylène sur l'eau ou le mercure.

**Propriétés.** — C'est un gaz incolore, que l'on peut liquéfier par un froid et une pression intenses. Il a une faible odeur de marée. Sa densité est de 0,97 ; elle est conforme à sa densité théorique :

$$D = \frac{P}{28,88} = \frac{28}{28,88} = 0,97$$

L'éthylène est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool.

Soumis à la chaleur du rouge sombre, il se détruit partiellement en hydrogène et acétylène:

$$C^2H^4 = C^2H^2 + H^2$$

Par une réaction inverse, cet hydrogène reproduit de l'éthylène et le change en partie en hydrure d'éthylène $C^2H^6$ qui donne à son tour de l'acétylène et du formène :

$$2C^2H^6 = C^2H^2 + 2CH^4 + H^2$$

enfin l'acétylène se transforme en benzine $(C^2H^2)^3$.

Entre ces divers corps $C^2H^4$, $C^2H^6$, $C^2H^2$, $CH^4$, $C^6H^6$, $H^2$, il s'établit un équilibre incessamment variable avec la masse de chaque composant, jusqu'à la formation de carbone très condensé et d'hydrogène pur. (*Berthelot.*)

L'*éthylène*, lorsqu'on le brûle à l'air, fournit une belle flamme éclairante, en donnant de l'acide carbonique et de l'eau. Il produit ainsi 334,8 calories pour 28 grammes qui est son poids moléculaire. Mais, lorsqu'on fait agir sur l'éthylène de l'oxygène naissant emprunté aux composés très oxygénés, on peut l'oxyder graduellement. Ainsi l'acide chromique vers 120° le transforme en aldéhyde $C^2H^4O$. Le permanganate de potasse le change en acide oxalique :

$$C^2H^4 + O^5 = C^2H^2O^4 + H^2O$$

Voici d'autres réactions de l'éthylène plus intéressantes encore.

Dans cette longue éprouvette CA (fig. 24) je mélange rapidement 1 volume d'éthylène à 2 volumes de chlore, puis j'allume par en haut. La combustion se propage de proche en proche, le chlore s'unit à l'hydrogène, ainsi que vous le prouvent ces fumées acides ; le carbone devient libre et donne ce nuage de bouffées noirâtres B qui s'échappent de l'appareil. Le charbon et l'acide chlorhydrique se sont formés d'après l'équation :

$$C^2H^4 + Cl^4 = C^2 + 4HCl$$

C'est là une combustion destructive, une réaction limite, qui ne nous apprend rien sur les aptitudes de l'éthylène. Cette destruction par le chlore est de tout point comparable à l'oxydation brutale de ce gaz lorsqu'on l'enflamme à l'air. Mais agissons avec précaution. Plaçons-nous dans la lumière diffuse, et faisons arriver dans cet éthylène recueilli sur l'eau salée un volume égal de chlore : les deux gaz vont se réunir aussitôt, le vide se fait peu à peu dans la cloche, l'eau l'envahit jusqu'au sommet et une substance huileuse vient ruisseler maintenant sur les parois et tombe au fond de l'eau. C'est une remarquable combinaison, répondant à la formule $C^2H^4Cl^2$, où l'édifice moléculaire primitif de l'éthylène s'est conservé. On lui a donné d'abord, en souvenir des premiers chimistes qui l'ont découverte, le nom d'*huile des quatre Hollandais*. Nous la nommons *chlorure d'éthylène*. Elle s'est formée d'après l'équation :




Fig. 24.
Combustion de l'éthylène par le chlore.

| $C^2H^4$ | + | $Cl^2$ | = | $C^2H^4Cl^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 2 vol. éthylène. | | 2 vol. chlore. | | Bichlorure d'éthylène. |

L'éthylène se combine ici directement au chlore comme le ferait l'hydrogène, ou plutôt à la façon de deux atomes d'hydrogène ou d'un métal diatomique tel que le calcium ou le zinc. Le chlorure $C^2H^4Cl^2$ correspond en effet par toutes ses propriétés à celles d'un chlorure métallique.

Le brome agit sur l'éthylène comme le chlore. Dans ce grand ballon rempli d'éthylène je verse du brome. Le ballon se réchauffe; vous voyez peu à peu le brome se décolorer et le vide se produire, en même temps que le bibromure huileux $C^2H^4Br^2$ se réunit au fond du récipient.

L'éthylène s'unit directement aux acides et plus particulièrement aux hydracides. L'union avec l'acide iodhydrique est surtout facile ; elle commence à froid et s'accélère à 100° :

| $C^2H^4$ | + | HI | = | $C^2H^5I$ |
|---|---|---|---|---|
| Éthylène. | | | | Iodhydrate d'éthylène. |

Avec cet iodhydrate on pourrait faire la synthèse de l'alcool; il suf-

firait de le traiter à chaud par les alcalis caustiques et l'eau. On aurait:

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5 . OH} + KI$$

L'éthylène se combine aussi aux acides oxygénés. Dans ce flacon plein d'éthylène, nous avons placé du mercure et de l'acide sulfurique monohydraté. Par une série de secousses répétées le gaz s'unit lentement à l'acide et forme un composé particulier, l'acide éthylsulfurique :

$$C^2H^4 + SO^4H^2 = SO^4 \langle {}^{H}_{C^2H^5}$$

Cet acide, dont le sel de baryte soluble peut facilement se séparer du sulfate, étendu d'eau et lentement distillé, produit de l'alcool ordinaire.

En s'unissant à l'éthylène l'acide sulfurique concentré ou anhydre donne deux autres acides, l'*acide éthionique*

$$C^2H^4 \langle {}^{O . SO^2 . OH}_{O . SO . OH}$$

et l'*acide iséthionique*, qui résulte de l'action de l'eau sur celui-ci et que l'on trouve dans les produits de la fabrication de l'éther. C'est l'*acide hydroxétylène-sulfureux*

$$C^2H^4 \langle {}^{OH}_{O . SO . OH}$$

Nous verrons qu'à ce dernier acide vient se rattacher une substance fort importante : la *taurine*.

**Dérivés de l'éthylène par substitution.** — Nous avons vu que l'éthylène absorbe deux atomes de chlore ou de brome. Le bichlorure d'éthylène ou *huile des Hollandais* est un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, d'odeur éthérée agréable, bouillant à 85°. La potasse aqueuse, l'acide sulfurique concentré, ne l'attaquent pas. Le bibromure correspondant $C^2H^4Br^2$ jouit des mêmes propriétés générales que le bichlorure. Il bout à 131°.

Que l'on prenne le bichlorure ou le bibromure d'éthylène, et qu'on le traite comme nous le faisons ici à 100° par de la potasse alcoolique, on le décomposera ; la potasse lui enlèvera les éléments de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et laissera un éthylène bromé ou chloré, qui se produira d'après une équation telle que la suivante:

$$\underset{\text{Bibromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2} + KHO = \underset{\text{Éthylène bromé.}}{C^2H^3Br} + KBr$$

Nous lavons dans ce flacon à potasse le gaz *éthylène bromé* ainsi produit, puis nous le séchons sur une colonne de chlorure de calcium et

nous le recueillons dans un mélange réfrigérant. Il bout à $+18°$. C'est de l'éthylène dont un atome H a été remplacé par un atome Br équivalent.

Cet éthylène bromé ou chloré est, comme l'éthylène, un radical diatomique qui va s'unir à deux nouveaux atomes de chlore ou de brome, à la façon de l'éthylène primitif, pour donner $C^2H^3Br:Br^2$, lequel, traité par la potasse, perdra HBr et donnera l'éthylène bibromé $C^2H^2Br^2$ apte à s'unir à son tour à $Br^2$, comme l'avait fait $C^2H^3Br$ et $C^2H^4$, et ainsi de suite jusqu'aux composés $C^2Br^4$, *éthylène tétrabromé*, et $C^2Br^4:Br^2$, *bibromure d'éthylène tétrabromé*, c'est-à-dire jusqu'à disparition complète de l'hydrogène et saturation de la molécule par le brome. Cet ensemble de substitutions et saturations successives a été surtout étudié par *V. Regnault*, qui donna par ces belles recherches une confirmation et une généralisation éclatantes de la théorie des substitutions que venait de publier Dumas.

## PROPYLÈNES — BUTYLÈNES — AMYLÈNES

$C^3H^6$ $C^4H^8$ $C^5H^{10}$

On connait plusieurs *propylènes*, *butylènes* et *amylènes*. Nous ne dirons qu'un mot de cet *amylène* $C^5H^{10}$ que l'on obtient par déshydratation de l'alcool amylique au moyen du chlorure de zinc :

$$\underset{\text{Alcool amylique.}}{C^5H^{12}O} = H^2O + \underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}}$$

L'action du chlorure d'amyle sur la potasse fondante donne le même hydrocarbure :

$$\underset{\text{Chlorure d'amyle.}}{C^5H^{11}Cl} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}} + KCl + H^2O$$

C'est un liquide mobile, incolore, d'une odeur spéciale peu agréable, bouillant à $35°$.

Il s'unit directement au chlore, au brome, et donne ainsi les produits $C^5H^{10}Cl^2$, $C^5H^{10}Br^2$, qui fournissent par la potasse les amylènes chlorés ou bromés $C^5H^9Cl$, $C^5H^8Cl^2$, etc., et se conduisent eux-mêmes comme les éthylènes chlorés ou bromés correspondants.

L'amylène s'unit aux hydracides pour donner des éthers tels que $C^5H^{10},HBr$ ou $C^5H^{10},HCl$, etc., et ceux-ci, traités par l'oxyde d'argent et l'eau, régénèrent un hydrate $C^5H^{10},H^2O$ qui n'est pas identique à l'alcool amylique $C^5H^{12}O$ dont on était parti pour obtenir ces combinaisons (*Wurtz*). C'est là un premier exemple qui nous montre qu'on n'est pas toujours en droit de conclure la constitution d'un corps de celle de ses dérivés immédiats, et réciproquement.

Sous l'influence de l'acide sulfurique, l'amylène, après s'être dissous, se polymérise et donne le diamylène $C^{10}H^{20}$.

L'amylène a été conseillé et employé comme anesthésique en chirurgie.

## HYDROCARBURES TÉTRATOMIQUES OU ACÉTYLÉNIQUES, HYDROCARBURES HEXATOMIQUES ET OCTOATOMIQUES

### HYDROCARBURES ACÉTYLÉNIQUES

$C^{n}H^{2n-2}$

On connaît une quinzaine d'hydrocarbures tétratomiques répondant à la formule générale $C^{n}H^{2n-2}$. L'acétylène $C^2H^2$, le plus important de ces composés, a donné son nom à la série. Elle comprend ensuite, parmi les corps les plus connus, l'allylène $C^3H^4$, le crotonylène $C^4H^6$, le valérylène $C^5H^8$, le diallyle $C^6H^{10}$, etc.

La constitution de ces composés est fort variable, ainsi que leurs propriétés particulières.

Ils s'obtiennent soit en éliminant au moyen de la potasse alcoolique très concentrée ou de l'éthylate de sodium deux molécules HBr ou HI, etc., d'un hydrocarbure forménique bibromé ou biiodé :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{Éthylate de K.}}{2C^2H^5.OK} = 2KBr + \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^4.OH} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2}$$

soit en enlevant, au moyen des mêmes réactifs, HBr ou HI à la molécule d'un hydrocarbure éthylénique bromé ou iodé :

$$\underset{\text{Bromure de propyle.}}{C^3H^5Br} + \underset{\text{Éthylate de K.}}{C^2H^5.OK} = KBr + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^3H^4}$$

Tous ces hydrocarbures sont des gaz ou des liquides qui ne se mêlent pas à l'eau. Tous sont doués d'une odeur alliacée. Tous se combinent à une, puis, dans une seconde phase de la réaction, à deux molécules HCl, HBr ou HI :

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + HBr = \underset{\text{Monobromhydrate d'acétylène.}}{C^2H^2:HBr}$$

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + 2HBr = \underset{\text{Bibromhydrate d'acétylène.}}{C^2H^2:2HBr}$$

Tous ceux de ces composés qui paraissent contenir le groupement $(CH)'''$ jouissent de la propriété de donner, en présence de l'azotate d'ar-

gent, de l'azotate d'argent ammoniacal, ou du chlorure cuivreux ammoniacal, des précipités instables ou détonants qui permettent de les séparer des diverses substances qui les accompagnent. Parmi les composés acétyléniques qui répondent à cette réaction nous pouvons citer :

| | | | |
|---|---|---|---|
| *L'acétylène* . . . . . . | $CH - CH$ | ou | $C^2H^2$ |
| *L'allylène*. . . . . . . | $CH^3 - C - CH$ | ou | $C^3H^4$ |
| *Le propylacétylène*. . . | $C^3H^7 - C - CH$ | ou | $C^5H^8$ |
| *L'isopropylacétylène* . . | $C^3H^7 - C - CH$ | ou | $C^5H^8$ |

De tous les composés acétyléniques, nous ne décrirons ici, en particulier, que le plus important, l'acétylène $C^2H^2$.

## ACÉTYLÈNE

$$C^2H^2 \quad \text{ou} \quad H - C - C - H$$

**Formation et préparation.** — L'acétylène a été découvert en 1836 par Ed. Davy, mais sa préparation à l'état de gaz bien défini, sa synthèse et son étude méthodique sont dues à M. Berthelot.

On a vu (p. 44) comment ce chimiste produisit pour la première fois ce corps de toute pièce en faisant passer sur le carbone volatilisé dans l'arc électrique un courant d'hydrogène. Nous ne répéterons pas ici les détails de cette mémorable expérience.

On peut aussi produire l'acétylène en décomposant une foule de corps par l'étincelle électrique en présence de l'hydrogène. Le charbon à l'état naissant s'unit à cet élément. Ainsi avec le cyanogène l'on a :

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{C^2Az^2} + H^2 = \underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + Az^2$$

Dans un tube de verre à renflement ovoïde A (fig. 25, p. 106) passe lentement un courant de gaz d'éclairage lavé au préalable dans du réactif cuivreux et de l'eau. Quand l'appareil est plein de gaz, grâce aux deux conducteurs métalliques qui partent de la bobine de Ruhmkorff, je fais éclater l'étincelle électrique au centre de l'ovoïde. Presque aussitôt le chlorure cuivreux ammoniacal du flacon D placé à la suite de l'appareil laisse précipiter l'acétylure rouge de cuivre caractéristique :

$$\underset{\text{Formène.}}{2CH^4} = \underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + 3H^2$$

Beaucoup de corps, en brûlant incomplètement, donnent aussi de l'acétylène. Dans cette éprouvette j'enflamme de la vapeur d'éther après avoir eu le soin d'y verser d'abord un peu de réactif cuivreux ammoniacal. Pendant la combustion de l'éther je promène ce réactif sur les parois de la cloche. Le précipité rouge apparaît presque aussitôt.

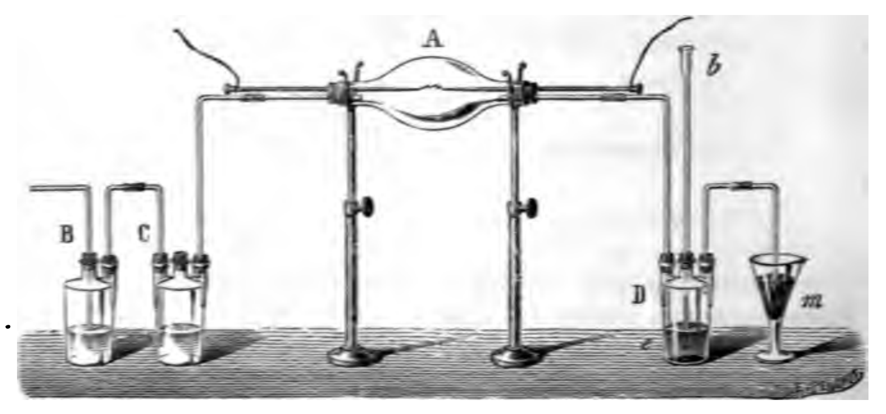



Fig. 25. — Production de l'acétylène.

C'est avec un appareil dû à M. Jungfleisch, et fort bien conçu, que par la combustion incomplète du gaz d'éclairage on produit ordinairement l'acétylène dans nos laboratoires. Mais la réaction la plus régulière consiste à traiter le bibromure d'éthylène par une solution chaude et concentrée de potasse ou mieux d'éthylate de potasse. Il se fait ainsi du bromure de potassium et de l'éthylène:

$$\underset{\text{Bibromure d'éthylène.}}{C^2H^4 : Br^2} + \underset{\text{Éthylate de K.}}{2C^2H^5 . OK} = 2KBr + \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^5 . OH} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2}$$

Les gaz qui se forment sont recueillis dans du chlorure cuivreux ammoniacal qui précipite l'acétylure rouge brun. Ce composé, qui permet d'obtenir l'acétylène à l'état de pureté, répond à la formule de constitution:

$$O \begin{cases} (Cu^2)'' - (C^2H)H \\ (Cu^2)'' - (C^2H)OH \end{cases}$$

Cette molécule complexe se détruit à chaud quand on la fait bouillir avec son volume d'acide chlorhydrique, et régénère l'acétylène:

$$\underset{\text{Acétylure de cuivre.}}{\begin{matrix} H - (C^2H) . (Cu^2) \\ OH - (C^2H) . (Cu^2) \end{matrix} > O} + 4HCl = 2H^2O + \underset{\text{Chlorure cuivreux.}}{2Cu^2Cl^2} + \underset{\text{Acétylène.}}{2C^2H^2}$$

C'est cette réaction que nous produisons dans cette fiole. Après avoir lavé le gaz à l'eau et à la potasse, nous le recueillons sur le mercure

**Propriétés.** — L'acétylène est un gaz incolore, d'odeur fétide, soluble dans son volume d'eau, liquéfiable sous forte pression. Sa densité est de 0.91 comme le veut la théorie. Il brûle en déposant du noir de fumée sur les corps froids. Il est vénéneux.

L'oxygène fourni par le permanganate de potasse, ou l'acide chromique, transforme l'acétylène en acides oxalique, acétique ou formique.

L'hydrogène s'unit à lui pour donner de l'éthylène. L'azote lui-même, sous l'influence des décharges électriques, se combine à l'acétylène pour former de l'acide cyanhydrique :

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + Az^2 = \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2CAzH}$$

Le chlore forme avec l'acétylène les deux chlorures $C^2H^2Cl^2$ et $C^2H^2Cl^4$. Le premier bout à 55°. C'est un liquide mobile, neutre, éthéré, soluble dans l'alcool et l'éther. Le second, $C^2H^2Cl^4$, bout à 147°, se décompose vers 360° en perdant 2HCl et donne ainsi naissance au composé $C^2Cl^2$ ou plutôt à son polymère, la benzine perchlorée $C^6Cl^6$ ou *chlorure de Julin.*



Fig. 26. — Synthèse de la benzine.

Ce dernier fait se rattache à une propriété fort remarquable de l'acétylène observée par M. Berthelot. Dans cette cloche dont la partie courbe est revêtue de toile métallique, je chauffe au rouge du gaz acétylène. Peu à peu, et malgré l'échauffement, le volume de ce gaz diminue notablement et l'acétylène se transforme en *triacétylène* $(C^2H^2)^3$ ou *benzine* $C^6H^6$, ce qu'exprime l'équation :

$$\underset{\text{Trois molécules d'acétylène.}}{3(-CH=CH-)} = \underset{\text{Une molécule de benzine.}}{\begin{matrix} CH=CH \\ / \qquad \backslash \\ CH=CH-CH=CH \end{matrix}}$$

On voit que la benzine appartient au groupe des corps cycliques. Nous reviendrons plus loin sur cette importante transformation.

Les hydracides donnent directement avec l'acétylène, des iodhydrates, bromhydrates, etc., tels que :

$C^2H^2:HI$ et $C^2H^2\equiv 2HI$ $C^2H^2:HBr$ et $C^2H^2\equiv 2HBr$

La solution ammoniacale de [illegible] précipite l'acétylène de ses divers composés en leur enlevant l'hydrogène.

Les métaux alcalins agissent directement à froid sur l'acétylène :

$$C^4H^2 + Na = C^4HNa + H$$

Acétylène. Acétylène sodé.

$$C^4H^2 + Na^2 = C^4Na^2 + H^2$$

Par l'eau, ces combinaisons reproduisent l'acétylène.

### HYDROCARBURES HEXATOMIQUES

Dans cette série nous n'avons à signaler que le [illegible] $C^{12}H^6$ obtenu par M. Henry en faisant agir l'alcoolate de sodium sur l'[illegible] bibromé.

L'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$ et une foule d'autres essences, paraissent devoir être aussi classées dans les hydrocarbures hexatomiques. Mais ces corps appartiennent à une des séries cycliques dont nous parlerons plus loin.

### HYDROCARBURES OCTOATOMIQUES

La benzine $C^{12}H^6$ et ses homologues qui répondent à la formule générale $C^{2n}H^{2n-6}$, appartenant aux séries cycliques, ne doivent pas être ici étudiés. Nous reviendrons plus loin sur ces corps avec détail.

Nous mentionnerons seulement, parmi les corps octoatomiques à chaîne ouverte, le *propargyle* $C^{12}H^6$ de M. Henry, hydrocarbure isomère de la benzine, que l'on obtient par l'action de la potasse sur le tétrabromure de diallyle :

$$C^{12}H^6Br^4 - [illegible] - [illegible] - [illegible] - C^{12}H^6$$

Tétrabromure de diallyle. Propargyle.

C'est un liquide incolore, bouillant à 85°, d'une densité de 0,8 à 15°. Il s'unit directement au brome pour donner le bromure normal $C^{12}H^6Br^8$. A la façon de l'acétylène, il forme, avec le chlorure cuivreux ou le nitrate d'argent ammoniacal, des précipités détonants : $C^{12}H^4(Cu^2)''$ de couleur jaune et $C^{12}H^4Ag^2$ composé blanc.

### HYDROCARBURES DÉCATOMIQUES

On peut les citer en passant les hydrocarbures $C^{20}H^{16}$ obtenus par *Zwenger* en traitant la cholestérine par l'acide sulfurique, hydrocarbures qu'il a nommés *cholestérilènes*.

---

# SECTION DEUXIÈME

## CORPS EN CARBONE, HYDROGÈNE ET OXYGÈNE

---

## NEUVIÈME LEÇON

### LES ALCOOLS EN GÉNÉRAL. — L'ISOMÉRIE

### § I

### LES ALCOOLS EN GÉNÉRAL

**Historique.** — La découverte des alcools et la caractérisation de cette importante fonction sont dues à Dumas. On connaissait avant lui l'*alcool*, on ignorait qu'il existât *des alcools*. L'observation fondamentale que les propriétés les plus remarquables d'une substance chimique puissent, sauf des variations plus ou moins régulières, s'observer dans toute une série de corps successifs, a défini et fondé la notion des familles naturelles, et introduit définitivement en chimie organique l'idée des *fonctions*.

Cet important progrès date de 1834, époque où, avec M. Peligot, Dumas étudia l'*esprit-de-bois* et montra que ce corps possède toutes les propriétés générales de l'alcool ordinaire. Deux ans après, les mêmes auteurs montrèrent que l'*éthal*, substance neutre qu'avait obtenue en 1825 Chevreul dans l'action des alcalis sur le blanc de baleine, est aussi un alcool ([1]). Puis furent successivement caractérisés comme alcools l'*huile de pomme de terre* ou alcool amylique (Cahours, 1839), les *alcools cérotique et mélissique* (Brodie, 1848), les *alcools œnanthylique, caprylique* et *caprique* (Bouis, 1851), l'*alcool butylique* (Wurtz, 1852), l'*alcool propylique* (Chancel, 1853), l'*alcool caproïque* (Faget, 1853 et 1862), etc.

C'est aux travaux de Wurtz, de Kolbe et de Boutlerow qu'est due la différenciation de ces divers alcools monatomiques en *primaires*, *secondaires*, *tertiaires*. C'est aux importantes recherches de Berthelot sur les *corps gras* et les *sucres* que remonte la notion des alcools polyatomiques; enfin les beaux travaux de Wurtz sur les glycols et de M. Berthelot sur les glycérides ont établi la constitution de ces alcools polyatomiques et leur mode de synthèse.

([1]) *Ann. Chim. Phys.*, 2e série, t. LVIII, p. 5, et t. LXII, p. 5.

**Définition des alcools. Fonction alcoolique.** — Les alcools sont des corps neutres oxygénés qui jouissent de la propriété commune de s'unir aux acides minéraux ou organiques pour former des *éthers*. Les éthers résultent tous de l'union de l'alcool à un acide minéral ou organique avec élimination d'une ou de plusieurs molécules d'eau.

Les alcools se comportent donc, ainsi que l'a fait observer le premier Dumas en 1845, comme les hydrates des bases minérales; en voici les preuves.

Dans ce tube scellé, j'ai chauffé à 100° un mélange d'alcool vinique et d'acide chlorhydrique sec. J'ouvre maintenant le tube en en fondant la pointe : il s'en dégage un corps gazeux, l'éther chlorhydrique bouillant à + 12°,5; il brûle avec une flamme verte caractéristique des corps chlorés. Il reste dans le tube de l'acide chlorhydrique et de l'eau que je puis doser. Pour chaque molécule d'alcool disparue, il a disparu aussi une molécule d'acide chlorhydrique et il s'est formé une molécule d'eau. La formation de l'éther chlorhydrique s'expliquera donc par la réaction suivante :

$$(1) \qquad \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Éther chlorhydrique.}}{C^2H^5Cl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

D'autre part je place dans ce ballon de l'acide oxalique sec que je chauffe au bain d'huile à 160°. Sur cet acide, je fais lentement tomber de l'alcool. Celui-ci se combine à l'acide oxalique qui disparaît peu à peu. Il distille de l'eau et de l'éther qui ne se mélangent pas et que je puis séparer. La réaction qui se produit répond à l'équation :

$$(2) \qquad \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} = \underset{\text{Éther oxalique.}}{(C^2O^4)(C^2H^5)^2} + 2H^2O$$

L'éther oxalique répond donc à l'union de deux molécules d'alcool à une molécule d'acide avec élimination de deux molécules d'eau.

Comparons ces deux réactions à celles qui se passent avec un hydrate alcalin, la potasse par exemple.

Plaçons dans ce long matras de la potasse caustique fondue et faisons traverser l'appareil par un courant de gaz chlorhydrique sec. Peu à peu l'hydrate de potasse se transformera en chlorure de potassium, de l'eau finira par ruisseler sur les parois du verre et pourra être recueillie dans ce tube en U. Chaque molécule de potasse KHO s'est combinée à une molécule d'acide chlorhydrique avec formation d'une molécule d'eau :

$$KHO + HCl = KCl + H^2O$$

Cette équation est l'analogue de l'équation (1) ci-dessus, en admettant que le groupe $C^2H^5$ remplace K.

Si nous faisions, de même, sur de l'acide oxalique sec, réagir de la potasse en poudre sèche, de l'eau se formerait et l'équation suivante exprimerait les faits :

$$\underset{\text{Potasse.}}{2KHO} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} = \underset{\text{Oxalate de K.}}{(C^2O^4)K^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

équation entièrement analogue à l'équation (2) ci-dessus.

L'alcool ordinaire (et l'on pourrait en dire autant de tous les autres alcools) se comporte donc comme un hydrate basique, une base hydratée minérale salifiable, et par conséquent les *éthers*, qui sont les corps résultant de l'union de l'alcool à un acide avec élimination d'eau, seront les véritables sels des hydrates basiques organiques que représentent les alcools. Nous allons montrer toute la vérité de cette conception.

La caractéristique des *sels minéraux*, c'est la propriété qu'ils possèdent de subir en présence d'autres sels la double décomposition et de pouvoir reproduire sous l'influence de bases ou d'acides plus fixes la base ou l'acide qui sont entrés dans leur constitution. Les éthers jouissent bien de ces propriétés. Prenons l'éther chlorhydrique $C^2H^5Cl$ ci-dessus formé, et chauffons-le quelque temps en tube scellé avec du nitrate d'argent alcoolique. Peu à peu une double décomposition se produira suivant l'équation :

$$\underset{\text{Éther chlorhydrique.}}{C^2H^5Cl} + AzO^3Ag = \underset{\text{Éther azotique.}}{C^2H^5(AzO^3)} + AgCl$$

Chauffons maintenant le chlorure d'éthyle avec de la potasse caustique en solution alcoolique, nous aurons :

$$\underset{\text{Éther chlorhydrique.}}{C^2H^5Cl} + KHO = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + KCl$$

Prenons encore du *sulfate de méthyle* $SO^4(CH^3)^2$ et traitons-le par de la baryte hydratée *à une douce chaleur*, il se décomposera en donnant une vapeur combustible, celle de l'alcool méthylique dont il provient, et précipitera du sulfate de baryte.

Ainsi les éthers se comportent, et par leur mode de génération, et par leurs doubles décompositions, et par leurs dédoublements, comme de véritables sels. Les alcools sont donc de vrais hydrates organiques entièrement analogues aux *hhydrates basiques* de la chimie minérale.

En s'unissant aux acides, ils forment, par élimination d'eau, des sels qui peuvent être neutres ou acides, et qui constituent les éthers. Toute-

fois ces sels organiques paraissent différer en quelques points des sels minéraux. Ils ne sont pas aptes aux transformations rapides et complètes; il faut l'action du temps et de la chaleur pour entraîner les échanges et doubles décompositions. Voici du chlorure de méthyle en solution alcoolique, il est aussitôt précipité par l'azotate d'argent; mais ce cas est exceptionnel. Généralement le temps et la chaleur sont nécessaires. Ampère avait remarqué déjà que cette résistance aux réactions que présentent les éthers et les alcools était due sans doute à une conductibilité moindre pour la chaleur et l'électricité. Toute action chimique se transmet par des mouvements vibratoires dont la chaleur et l'électricité sont les signes immédiats, et lorsque la conductibilité, c'est-à-dire la transmissibilité de ces mouvements, est fort imparfaite comme dans les alcools et les éthers, les actions chimiques qui en résultent se transmettent aussi fort lentement, sans qu'elles soient pour cela d'un ordre différent.

**Relations entre les alcools et les hydrocarbures.** — Nous venons de voir que l'alcool ordinaire $C^2H^6O$ traité par HCl donne le chlorure $C^2H^5Cl$. Nous connaissions déjà ce dernier composé; nous l'avions préparé (leçon 6; p. 72) par une autre méthode, consistant à faire agir le chlore sur le deutane ou hydrure d'éthyle $C^2H^6$ :

$$\underset{\text{Deutane.}}{C^2H^6} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Deutane chloré.}}{C^2H^5Cl}$$

Nous venons de dire que l'éther $C^2H^5Cl$ qui dérive de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool ordinaire, traité par les alcalis caustiques régénère cet alcool $C^2H^5(OH)$. Il en est de même du deutane chloré. Traité aussi par la potasse, il donne l'alcool :

$$C^2H^5Cl + K(OH) = C^2H^5(OH) + ClK$$

L'alcool $C^2H^5(OH)$ se rattache donc au deutane $C^2H^6$, dont il peut dériver par substitution du groupe OH à un atome d'hydrogène :

$$\underset{\text{Hydrure d'éthyle ou deutane.}}{C^2H^5 . H} \qquad \underset{\text{Hydrate d'éthyle ou alcool.}}{C^2H^5 . OH}$$

On verra que cette importante remarque se généralise pour tous les alcools quels qu'ils soient. L'on peut dire que *les alcools dérivent des hydrocarbures saturés ou non saturés grâce au remplacement de un ou plusieurs atomes d'hydrogène par une ou plusieurs fois le groupement OH monovalent.* On a donné le nom d'*oxhydrile* à ce groupement important (OH).

**Mode de génération des alcools.** — En faisant pour le moment abstraction des circonstances où l'on a pu découvrir et extraire les

alcools des produits naturels ou des jus fermentés, l'observation précédente nous permet d'obtenir artificiellement la plupart des alcools, en partant des hydrocarbures eux-mêmes. Il suffit généralement, pour les préparer, de remplacer dans ces hydrocarbures un ou plusieurs atomes d'hydrogène par du chlore, du brome, de l'iode, suivant les lois de la substitution, puis de faire réagir sur ces chlorures, bromures ou iodures nouveaux soit de la potasse, soit de l'acétate de potasse, soit de l'acétate d'argent. On obtient par cette voie l'alcool cherché ou l'un de ses éthers dont on peut extraire l'alcool par double décomposition. Soit le propane $C^3H^8$, nous obtiendrons son alcool par les deux réactions successives :

$$\underset{\text{Propane.}}{C^3H^8} + Cl^2 = \underset{\text{Propane chloré ou chlorure de propyle.}}{C^3H^7Cl} + HCl$$

et

$$\underset{\text{Chlorure de propyle.}}{C^3H^7Cl} + KHO = \underset{\text{Alcool propylique.}}{C^3H^7.OH} + KCl$$

Ou bien on peut réaliser un alcool bibasique par les trois réactions :

$$\underset{\text{Propane.}}{C^3H^8} + 2Cl^3 = \underset{\text{Propane bichloré.}}{C^3H^6Cl^2} + 2HCl$$

puis

$$\underset{\text{Propane bichloré ou bichlorure de propylène.}}{C^3H^6Cl^2} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{2(C^2H^3O^2Ag)} = \underset{\text{Diacétate propylénique.}}{(C^3H^6)''2(C^2H^3O^2)} + 2AgCl$$

enfin :

$$\underset{\text{Diacétate propylénique.}}{(C^3H^6)''2(C^2H^3O^2)} + BaH^2O^2 = \underset{\text{Alcool propylénique.}}{C^3H^6(OH)^2} + (C^2H^3O^2)^2Ba$$

Dans ce second cas ce n'est plus un atome H qui a été remplacé par OH dans le propane, mais bien 2 atomes d'hydrogène remplacés par 2 fois OH. De cette substitution est dérivé un alcool particulier provenant du remplacement de 2H par 2OH, c'est-à-dire qui a subi deux fois la transformation caractéristique des hydrocarbures en alcool. C'est un alcool bibasique, comme nous le verrons plus loin.

Nous avons aussi vu qu'un hydrocarbure non saturé tel que $(C^2H^4)''$ ou $(C^2H^2)''''$ s'unit directement aux hydracides pour donner des corps saturés :

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + HI = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I}$$

Les dérivés ainsi obtenus pourront être transformés en alcools par l'action des alcalis, et c'est là une autre voie qui permet aussi de passer des hydrocarbures non saturés aux alcools monoatomiques.

De même si l'on prend l'éthylène $C^2H^4$ et si on l'unit au chlore, on

obtiendra *directement* $C^3H^4Cl^2$, qui pourra, comme le propane bichlo- que nous considérions plus haut, donner par l'action successive de l'ac- tate d'argent et des alcalis un éther biacétique $C^3H^4(C^2H^3O^2)^2$, et un alco- bibasique correspondant $C^3H^4(OH)^2$, qu'on peut obtenir en traitant c- éther acétique par l'eau alcalinisée.

**Classification des alcools.** — Les quelques exemples ci-dessus viennent de montrer qu'on doit distinguer parmi les alcools, véri- tables bases hydratées de la chimie organique, des alcools *mono* et *bibasiques*, on peut obtenir de même des alcools *tri*, *tétra*, *penta*, *hexa... basiques*, etc.

En effet, soit un hydrocarbure saturé tel que $C^6H^{14}$ (*hydrure d'hexylène* ou *hexane*). Construisons le plus simple des hydrures ayant cette composition ; il répondra à la constitution normale :

```
   H H H H H H
 H-C-C-C-C-C-C-H
   H H H H H H
```

Je pourrais successivement substituer dans ce composé 1, 2, 3... 6 atomes d'hydrogène par 6 atomes de chlore, et remplacer ensuite chacun de ces 6 atomes de chlore par 6 fois le groupement oxhydrile OH en suivant les méthodes ci-dessus indiquées.

J'aurais ainsi :

| | |
|---|---|
| `   H H H H H H`<br>`H-C-C-C-C-C-C-OH`<br>`   H H H H H H` | *Alcool hexylique ou hexylol.* |
| `     H H H H H H`<br>`(OH)=C-C-C-C-C-C-(OH)`<br>`     H H H H H H` | *Alcool hexylénique ou hexylglycol.* |
| `    H H H H H H`<br>`OH-C-C-C-C-C-C-(OH)`<br>`    H H H H (OH) H` | *Alcool tribasique ou hexylglicérinol.* |
| . . . . . . . . . . . . | |
| `   H  H  H  H  H  H`<br>`H-C -C -C -C -C -C-H`<br>`   OH OH OH OH OH OH` | *Alcool hexabasique.*<br>*Mannite ou hexamannitol.* |

Dans ces alcools, 1, 2, 3... 6 atomes d'hydrogène du groupe primitif $C^6H^{14}$ saturé, sont remplacés par 1, 2, 3... 6 fois le radial OH. La propriété de pouvoir s'unir à 1, 2, 3... 6 molécules d'un acide monatomique, en éliminant chaque fois 1, 2, 3... 6 molécules d'eau et donnant aussi 1, 2, 3... 6 éthers successifs, s'accumule en passant du premier au dernier. En un mot, chacun de ces alcools successifs jouit pour ainsi dire 1, 2, 3... 6 fois de la fonction caractéristique et fondamentale de pouvoir s'éthérifier.

Il faut donc distinguer dans les alcools, dès le début, et encore théoriquement il est vrai, les ordres suivants :

Les *alcools monobasiques;*
Les *alcools bibasiques* ou *glycols;*
Les *alcools tribasiques* ou *glycérols;*
Les *alcools tétrabasiques* ou *érythrols;*
Les *alcools hexabasiques ou mannitols*..., etc.,

ordres d'alcools que nous étudierons successivement.

### ALCOOLS MONOBASIQUES

**Alcools saturés.** — La classe des alcools monobasiques qu'on nomme aussi *monoatomiques* contient la plupart des alcools anciennement connus retirés du vin et des liqueurs fermentées : alcools éthylique, propylique, amylique, etc., ainsi que l'alcool de bois, etc. On peut les considérer tous comme dérivant de la substitution du groupe monatomique (OH) à un atome d'hydrogène dans un hydrocarbure acyclique saturé. Ainsi qu'on l'a déjà dit, ils donnent tous naissance à un éther en s'unissant à une molécule d'acide avec élimination d'une molécule d'eau.

Cette dernière propriété est fondamentale et caractérise tous les alcools monatomiques; mais on a bientôt observé chez eux des différences remarquables. Voici deux alcools de même composition : l'*alcool propylique* $C^3H^8O$ retiré des vinasses de vin par Chancel, et l'alcool *isopropylique* obtenu par M. Friedel en hydrogénant une substance dérivée de l'acide acétique, l'acétone $C^3H^6O$, substance que d'après une série de considérations sur lesquelles on reviendra plus loin, l'on sait avoir la constitution $CH^3 - CO - CH^3$.

Soumis à l'action des oxydants ménagés, le premier de ces alcools se transforme en aldéhyde propylique $C^3H^6O$, qui s'oxyde à son tour pour donner de l'acide propionique $C^3H^6O^2$, acide que l'on trouve dans quelques vins et dans les liquides putrides. Au contraire l'oxydation de l'*alcool isopropylique* reproduit l'acétone dont il provient, corps différent de l'aldéhyde par plusieurs de ses propriétés et surtout par son inaptitude à s'oxyder sans se détruire complètement.

Pour expliquer cette différence entre les deux alcools $C^3H^8O$, et inscrire pour ainsi dire ces faits dans la molécule, l'on admet que tandis que l'alcool isopropylique correspond, en interprétant son mode de production, à la formule schématique

```
  H  H  H
  |  |  |
H-C -C -C-H
  |  |  |
  H (OH) H
```

qui conserve virtuellement la forme de l'acétone

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad\quad\;\; \text{H} \\ | \quad\quad\quad\; | \\ \text{H}-\text{C}-\text{CO}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad\quad\quad\; | \\ \text{H} \quad\quad\;\; \text{H} \end{array}$$

dont il provient, au contraire l'alcool propylique normal peut être représenté par le symbole

$$\begin{array}{l} \;\;\;\text{H}\;\;\text{H}\;\;\text{H} \\ \text{H}\;\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \;\;\;\text{H}\;\;\text{H}\;\;\text{H} \end{array}$$

schéma où se conserve le chaînon

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

, que l'on retrouve dans l'alcool méthylique

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

, d'où l'on peut faire dériver cet alcool.

Cette heureuse hypothèse fut généralisée. A mesure que l'on découvrait un alcool qui par son oxydation donnait une acétone et non une aldéhyde, son mode de synthèse d'une part, et les analogies de l'autre, faisaient placer son oxhydryle OH en rapport direct avec un atome de carbone dont deux des points attractifs étaient déjà saturés par les atomes de carbone voisins. Et réciproquement l'oxhydryle, dans les alcools aptes à donner des acides par oxydation, fut reporté sur un atome de carbone ne présentant qu'un point de contact avec l'atome de carbone le plus voisin. Ce symbolisme eut pour résultat de représenter systématiquement chaque classe nouvelle d'alcools par des schémas qui traduisaient leurs analogies d'origine, de synthèse et de propriétés.

Mais il existe une troisième classe d'alcools monatomiques : les *carbinols*. Elle a été observée par M. Boutlerow en 1866. Elle se produit lorsqu'on fait agir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle sur les chlorures acides. Pour faire comprendre la structure de ces alcools, j'anticiperai en écrivant ici la formule de ces chlorures acides avec leur formule rationnelle de constitution.

Les alcools de Boutlerow se produisent en trois phases successives :

1°
$$2\left(\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}\right) + (\text{CH}^3)^2\text{Zn} = \text{ZnCl}^2 + 2\left(\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}\right)$$

Chlorure d'acétyle. — Zinc-méthyle. — Chlorure de zinc. — Acétone.

2°
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array} + (\text{CH}^3)^2\text{Zn}'' = \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3-\text{C}-\text{O}-\text{Zn}-\text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

Acétone. — Zinc-méthyle. — Oxyde cristallisé d'un radical organo-métallique.

$$3°\quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3-C-O-Zn.CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array} + 2H^2O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3-C-OH \\ | \\ CH^3 \end{array} + Zn(OH)^2 + CH^4$$

Oxyde cristallisé du radical organo-métallique. — Triméthylcarbinol. — Hydrate de zinc. — Formène.

Ces carbinols, tous artificiels, jouissent de la propriété de s'éthérifier à la façon des autres alcools; ce sont donc des corps de cette famille. Mais lorsqu'on tente de les oxyder, ils ne donnent ni aldéhyde, ni acétone, ni acide correspondant et de même nombre d'atomes de carbone que l'alcool d'où l'on est parti [1]. Tous paraissent contenir la copule

$$\begin{array}{c} C \\ | \\ -C-C-OH \\ | \\ C \end{array}$$

exprimant que l'atome de carbone auquel est lié l'oxhydryle est uni déjà lui-même directement à trois atomes de carbone voisins.

Les propriétés si différentes que révèlent surtout leurs dérivés d'oxydation ont fait diviser les *alcools monatomiques* en trois classes, savoir :

Les *alcools primaires* représentés par des schémas où le groupe OH s'attache toujours à un atome de carbone n'ayant qu'une suture avec les atomes voisins :

Caractéristique. . . . $\begin{array}{c} |\quad H \\ -C-C-OH \\ |\quad H \end{array}$

Les *alcools secondaires* où le groupe OH va se placer sur un atome de carbone ayant déjà deux points d'attache avec les carbones voisins :

Caractéristique. . . . $\begin{array}{c} |\quad H\quad | \\ -C-C-C- \\ |\quad |\quad | \\ OH \end{array}$

Les *alcools tertiaires* où le groupe OH va se placer sur un atome de carbone ayant trois points de contact avec les atomes voisins :

Caractéristique . . . $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ |\quad | \\ -C-C-OH \\ |\quad | \\ -C- \\ | \end{array}$

En fait, les trois classes d'alcools monobasiques sont caractérisées par leurs produits d'oxydation :

(*a*). Les *alcools primaires* donnent tous en s'oxydant : 1° *Une aldéhyde*

[1] Le triméthylcarbinol a donné à Boutlerow, par son oxydation, outre de l'acétone ordinaire et de l'acide acétique, un peu d'acide isobutyrique.

qui diffère de l'alcool par deux atomes d'hydrogène en moins; 2° *Un acide* qui s'obtient par l'oxydation de cette aldéhyde, et qui diffère de l'alcool par deux atomes d'hydrogène en moins et un atome d'oxygène en plus. Exemple :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1er degré d'oxydation : | $C^2H^6O$<br>Alcool vinique. | + | O | = | $C^2H^4O$<br>Aldéhyde. | + | $H^2O$<br>Eau. |
| 2e degré d'oxydation : | $C^2H^6O$<br>Alcool vinique. | + | $O^2$ | = | $C^2H^4O^2$<br>Acide acétique. | + | $H^2O$<br>Eau. |

(*b*). Les *alcools secondaires* donnent tous en s'oxydant une *acétone* différant de l'alcool par perte de deux atomes d'hydrogène, comme l'aldéhyde diffère des alcools primaires, *mais qui est incapable de s'oxyder pour donner ensuite un acide à même nombre d'atomes de carbone.* Exemple :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C^3H^8O$<br>Alcool secondaire propylique. | + | O | = | $C^3H^6O$<br>Acétone. | + | $H^2O$ |

(*c*). Enfin, les *alcools tertiaires* sont incapables de donner par leur oxydation régulière, ni aldéhyde, ni acétone, ni acide contenant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool d'où l'on est parti.

**Alcools non saturés.** — Les substitutions de H par OH peuvent se faire aussi bien dans les hydrocarbures saturés que dans les hydrocarbures non saturés. De cette substitution dérivent des alcools saturés lorsqu'elle a lieu sur des hydrogènes carbonés saturés :

| | |
|---|---|
| $C^3H^8$<br>Propane. | $C^3H^7(OH)$<br>Alcool propylique saturé. |

et des alcools monatomiques *bi, tétra, hexavalents*, s'ils dérivent d'hydrocarbures eux-mêmes bi, tétra, hexavalents :

| | | |
|---|---|---|
| $C^3H^6$<br>Propylène bivalent. | $C^3H^5Cl$<br>Propylène chloré bivalent. | $C^3H^5(OH)$<br>Alcool allylique bivalent. |

Nous ferons la description de ces alcools bi, tétravalents, etc., après celle des alcools saturés.

## L'ISOMÉRIE; SES VARIÉTÉS; SON IMPORTANCE

Les quatre alcools suivants : l'alcool butylique primaire normal ou *tétrylol normal*

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 . OH$$

obtenu par Lieben dans la réduction du butyrate de potassium et par Fitz au moyen de la glycérine et d'un ferment spécial;

Le *tétrylol tertio-triméthylique primaire*

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH^3 \\ \quad\;\; | \\ CH^3 - CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH^2 . OH \end{array}$$

qui n'est autre que l'alcool butylique ordinaire de fermentation;

Le *tétrylol méthyléthylique secondaire* dérivé de l'érythrite

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

et le *triméthylcarbinol* de Boutlerow, ou *tétrylol tertio-triméthylique tertiaire :*

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 - C - OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

répondent tous à la même formule $C^4H^{10}O$. Malgré cette identité de composition et quoique tous les quatre soient aptes à s'éthérifier et par conséquent soient des alcools, ils sont chacun doués d'un ensemble de propriétés fort différentes. On nomme, depuis Berzelius, les corps de même composition et jouissant de propriétés différentes des corps *isomères*.

L'*isomérie* peut tenir à des causes fort différentes qui ont fait ranger les corps isomères en deux classes principales : les corps *polymères* et les *métamères*.

Les corps *polymères* sont ceux qui, répondant à une même composition centésimale, sont doués de fonctions analogues. Ils représentent souvent des multiples d'une même molécule. Ainsi, les hydrocarbures biatomiques :

| $C^2H^4$ | ; | $C^3H^6$ | ; | $C^4H^8$ | ; | $C^5H^{10}$ | ; . . . . ; | $C^nH^{2n}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Éthylène. | | Propylène. | | Butylène. | | Amylène. | | |

tous multiples de $CH^2$ et doués des mêmes fonctions, sont des polymères.

Les hydrocarbures :

| $C^2H^2$ | ; | $C^6H^6$ | ; | $C^8H^8$ | ; | $C^{16}H^{16}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Acétylène. | | Benzine. | | Styrol. | | Métastyrol. |

sont des polymères.

L'aldéhyde et le paraldéhyde :

| $C^2H^4O$ | et | $C^6H^{12}O^3$ |
|---|---|---|
| Aldéhyde. | | Paraldéhyde. |

sont des polymères.

On nomme *métamères* les corps qui, tout en ayant même composition et quelquefois même nombre de chacun de leurs atomes *par molécule*, jouissent de fonctions différentes ; et l'on explique, depuis Dumas, cette différence de propriétés en admettant que la *structure* de ces molécules est elle-même différente.

Ainsi, l'oxyde d'éthylène $\begin{matrix} CH^2 \diagdown \\ | \quad\quad O \\ CH^2 \diagup \end{matrix}$, gaz éthéré bouillant à 13°,5, véritable base saturant les acides, et résistant à l'oxydation directe, est métamère de l'aldéhyde $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix}$, corps suffoquant qui bout à 21°, et donne l'acide acétique par oxydation directe.

Voici d'autre part un troisième composé, le *paraldéhyde*, bouillant à 124° cristallisant à 10°5, qui, d'après sa densité de vapeur et sa composition correspond à $C^6H^{12}O^3$ et qui a les propriétés générales des aldéhydes. C'est un polymère de l'aldéhyde ordinaire.

L'*aldol* liquide $C^4H^8O^2$ et le *paraldol*, composé cristallin, ont l'un et l'autre la composition de l'aldéhyde tout en ayant des propriétés bien différentes. Ce sont des *métamères* de cette aldéhyde.

La *métamérie* ou identité de composition avec différence dans les propriétés fondamentales, dérive d'une structure ou constitution moléculaire dissemblable qui doit entraîner des propriétés fonctionnelles très variables. Ainsi :

| | |
|---|---|
| l'alcool. . . . . . . . . . . . . . | $C^4H^8O^2$ |
| l'acide butyrique. . . . . . . . . | $C^4H^8O^2$ |
| et l'éther ou acétate d'éthyle. . . . | $C^4H^8O^2$ |

ont même composition, mais leur constitution intime est si différente que leurs propriétés physiques, chimiques, organoleptiques, physiologiques et thérapeutiques ont varié. On entrevoit tout de suite combien il importe au chimiste, aussi bien qu'au médecin, de tenir compte de cette considération importante de l'isomérie.

Voici deux corps isomères, l'un est un gaz à la température ordinaire. Il est contenu dans cette éprouvette et répond à la formule et à la constitution $CH^3\text{-}O\text{-}CH^3$ ; c'est de l'oxyde de méthyle ou *éther méthylique*. L'autre est un liquide répondant à la formule et à la constitution $C^2H^5\text{-}O\text{-}H$ ; c'est l'*alcool ordinaire*. L'un et l'autre ont, par molécule, le même nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, mais arrangés différemment ; ce sont des métamères. De là découlent des propriétés physiques et chimiques fort différentes ; des propriétés organoleptiques et physiologiques fort diverses. Le gaz éthéré est anesthésique ; le liquide alcoolique est excitant et enivrant.

Comparons ces quatre essences : l'*essence de térébenthine*, l'*essence*

*liquide de néroli*, l'*essence de citron*, et l'*essence de poivre*. Elles ont *même densité de vapeur*; elles ont aussi *même composition centésimale* que ces trois autres : *Essences de bois de rose, de lavande, de copahu.* Les trois premières répondent à la formule $C^{10}H^{16}$, les trois dernières à $C^{15}H^{24}$ ou $C^{10}H^{16} + 1/2 C^{10}C^{16}$; ce sont des isomères. Mais leurs propriétés sont bien différentes; leurs noms suffisent à vous indiquer la différence de leurs odeurs et de leurs effets physiologiques ou médicamenteux.

Des trois alcaloïdes répondant à la formule commune $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}$, l'un est la *quinine*, les deux autres sont la *quinidine* et la *quinicine*. Seules, les deux premières sont de précieux agents antiseptiques et antipériodiques.

Ces deux albumines, l'une de l'œuf, l'autre du sérum, sont si semblables entre elles que le chimiste ne sait comment les distinguer. Il recourt au pouvoir rotatoire et remarque une faible différence dans la façon dont elles agissent sur la lumière polarisée. Mais faisons comme Claude Bernard : injectons la solution de l'une et de l'autre dans les veines d'un chien. La première, celle de l'œuf de poule, sera presque aussitôt rejetée par les reins, la seconde restera dans le sang et sera assimilée. De même voyons-nous les *caséines* de vache, de chèvre ou de femme être fort différemment supportées par l'enfant à la mamelle.

Voici, d'autre part, trois acides isomères répondant à la formule commune :

$$C^{6}H^{4} \left\{ \begin{array}{l} SO^{3}K \\ OH \end{array} \right.$$

On les nomme *acides oxyphénylsulfureux*.

L'un d'eux, qu'on a nommé β ou *ortho* pour le distinguer des deux autres, s'obtient en laissant réagir à froid l'acide sulfurique durant plusieurs jours sur le phénol. L'autre, nommé α ou *para*, si peu différent du premier qu'on l'a confondu longtemps avec lui, se produit en laissant s'échauffer le mélange précédent jusqu'à 100°. Le troisième, γ ou *méta*, un peu plus soluble que les deux autres, peut, grâce à cette propriété, en être séparé; il se forme en même temps. Or on a remarqué que tandis que l'acide oxyphénylsulfureux β est un antiseptique des plus puissants et un précieux médicament contre la plupart des maladies parasitaires, les deux autres acides sont à peu près inertes. Vous en voyez ici la démonstration : dans ces deux vases on a mis d'un côté de l'acide β, de l'autre de l'acide α avec une liqueur sucrée et de la levure de bière. Dans le premier vase, pas de fermentation; l'autre flacon au contraire fermente abondamment.

Paracelse a dit : *La vie résulte de la destruction par un esprit d'une vapeur condensée.* La vapeur condensée c'était pour lui la matière solide corporelle, l'esprit c'était l'air dont l'oxygène en nous

détruisant sans cesse, comme l'a montré plus tard Lavoisier, nous régénère aussi sans cesse et nous fait vivre. Mais ne semble-t-il pas chez l'être vivant exister un autre *esprit* apte à percevoir les faits d'ordre matériel qui se passent dans son domaine, et qui dirige d'après ses sensations l'ordre des réactions vitales? Voici les trois acides oxyphénylsulfureux, si semblables entre eux, qu'ils ont été longtemps confondus. Ils ont tous les trois même composition, ils se produisent ensemble, ils se transforment l'un dans l'autre avec la plus grande facilité. Vient une théorie, œuvre du temps et des délicates et successives déductions de plusieurs générations d'hommes; elle prévoit, et découvre laborieusement la différence de ces trois corps jusque-là confondus. Eh bien, ce que le chimiste même le plus habile n'a su voir que par un long travail, cette cellule de ferment le perçoit aussitôt. Ces trois corps réagissent sur elle de trois façons différentes; l'un est actif, les deux autres sont à peu près inertes pour elle. Ce n'est donc pas à proprement parler la *matière* même dont se composent les molécules qui agit sur nos sens ou qui réveille cette propriété du protoplasma vivant que Haller nommait l'*irritabilité*. C'est surtout la *forme* de la matière, et le *mouvement vibratoire* en connexion avec cette forme, qui nous transmet les *impressions* des corps, et vous voyez quel champ nouveau ces considérations ouvrent à la thérapeutique de l'avenir.

La *matière agit sur nous par transmission de ses mouvements, fonction eux-mêmes à la fois du poids de chacun des atomes et de leurs positions relatives, bien plus que par la nature chimique même et l'espèce des éléments dont elle est composée.*

Mais avant d'aller plus loin, je veux de cette grave proposition vous donner une série de preuves convaincantes. Vous connaissez tous le phosphore blanc et vous savez qu'il peut être transformé en phosphore rouge à la température de 260°. L'un ne diffère de l'autre que par son mode d'agrégation moléculaire et l'*énergie* qu'il possède. L'un et l'autre donnent en brûlant le même acide phosphorique. Mais l'un, le phosphore blanc, est un poison redoutable aux plus faibles doses; l'autre, le phosphore rouge, est un corps parfaitement inerte.

Faisons entrer maintenant ce phosphore en combinaison avec les autres éléments. Nous obtiendrons :

| | |
|---|---|
| $PH^3$ . . . . | l'hydrogène phosphoré. |
| $PH^3O^2$ . . . | l'acide hypophosphoreux. |
| $PH^3O^3$ . . . | l'acide phosphoreux. |
| $PH^3O^4$ . . . | l'acide phosphorique. |

Le premier est un corps très vénéneux, les autres en combinaison avec les alcalis sont inoffensifs et le dernier est un aliment indispensable

à la vie. Ils contiennent cependant tous le même atome de phosphore, mais sous un dispositif différent qui rend ses effets fort divers.

Voici d'autre part le gaz azote indifférent à l'organisme ; je l'unis à l'oxygène, il donne le protoxyde d'azote que l'économie supporte volontiers. Puis successivement : l'acide nitreux et les nitrites $AzO^2R'$, l'acide nitrique et les nitrates $AzO^3R'$. Or les nitrites sont fort vénéneux, tandis que les nitrates ne le sont point.

Mais, pourrait-on dire, si le phosphore n'est plus dangereux dans l'acide phosphorique, c'est qu'il est uni à l'oxygène dont la quantité relative diminue peu à peu de l'hydrogène phosphoré à l'acide phosphorique en même temps que diminuent les propriétés vénéneuses de ces dérivés. Ce raisonnement ne s'appliquerait pas aux nitrites et aux vapeurs nitreuses formées par des éléments inoffensifs pour l'économie et qui sont très dangereuses, alors que l'azote, le protoxyde d'azote et les azotates sont inoffensifs. Ce ne sont donc point les quantités relatives du phosphore, de l'oxygène, de l'azote qui déterminent la toxicité de leurs dérivés.

Voici deux corps, l'arsénite de potasse et le cacodylate de potasse, l'un et l'autre fort solubles et bien définis. Le premier, $AsO^3K^2H$, contient 37 pour 100 d'arsenic : c'est un poison redoutable. Le second, $C^2H^6AsKO^2$, en contient 42 pour 100 ; il est tout à fait inoffensif.

Dira-t-on que dans l'arsénite, l'arsenic triatomique n'est pas saturé, tandis qu'il est pentatomique et saturé dans l'acide cacodylique ? Nous répondrons que l'arséniate de potasse, où l'arsenic est pentatomique et saturé, est un composé très vénéneux. Invoquera-t-on pour expliquer son innocuité la nature organique de l'acide cacodylique ? Nous rappellerons que le cacodyle et ses oxydes sont de violents poisons.

Prenons ce métalloïde : l'iode. A l'état d'iodure, uni aux métaux, c'est un remède précieux, il combat la scrofule, il excite les fonctions de nutrition, il rétablit l'activité et la reproduction des tissus, il est antiseptique. Je l'introduis dans l'économie sous forme d'iodate de potasse, et cet iode devient aussitôt toxique. Prenons au contraire le soufre à l'état de sulfure alcalin, l'économie n'en supporte que quelques centigrammes. Sous cette forme il est vénéneux. Unissons ces sulfures à l'oxygène, et le soufre perd toutes ses propriétés dangereuses. Il est alors supporté à hautes doses et devient un antiseptique ou un léger purgatif.

Qu'est-ce qui agit donc directement sur nos organes et provoque ces réactions d'où proviennent les effets médicamenteux ou pathologiques ? Les expériences suivantes nous aideront à répondre à cette délicate question.

Voici de l'arsenic métallique : *il est dénué de toute odeur*, *il en est de même de l'acide arsénieux* qui en provient par oxydation, et cependant

il suffit de jeter ces corps sur des charbons ardents pour que l'un en s'oxydant, l'autre en se réduisant, s'animent de vibrations que perçoivent nos sens sous forme d'une vive odeur alliacée qui n'est propre à aucun des deux composés.

Prenons de l'essence de citron. Je l'ai distillée sur de la chaux dans un courant d'azote. Elle n'a plus maintenant aucune odeur. Si je la laisse à l'air, elle s'oxyde peu à peu, se résinifie et donne un corps lui-même dénué d'odeur. Mais quoiqu'il ne se forme aucun autre composé intermédiaire, pendant tout le temps que dure cette oxydation, l'essence développe son odeur fragrante et agit vivement sur le nerf olfactif.

Enfin, qui ne connaît aujourd'hui l'influence des applications de métaux ou d'aimants pour transporter d'un point du corps à l'autre les actions nerveuses, la douleur, l'activité motrice, etc. Ces faits sont devenus classiques depuis les belles recherches modernes de M. Charcot et de son école.

C'est donc indirectement et par l'intermédiaire d'une sorte d'ébranlement nerveux, qui dérive lui-même du mode vibratoire par lequel la matière se met en rapport avec nos organes, que les actions médicamenteuses paraissent se produire. Je vais donner de cette proposition fondamentale deux preuves expérimentales, que nous ont suggérées les précédentes conceptions. Sur un chien je mets à nu un mètre d'intestin grêle environ, que je vide en le faisant glisser entre les doigts et que je clos ensuite par deux ligatures. Un troisième lien double et serré sert à séparer par le milieu en deux parties égales cette anse intestinale. Dans l'anse supérieure j'injecte 5 grammes de sulfate de magnésie dissous dans 6 à 7 centimètres cubes d'eau ; je laisse l'autre anse vide. Remettant enfin l'intestin en place, je fais deux points de suture à la peau et j'abandonne le chien dans un lieu chaud. Il est pris de coliques ; je le sacrifie au bout de quatre ou cinq heures. L'irritation due au sulfate de magnésie s'est fait sentir sur le tube digestif ; le chien a été purgé. Mais la transmission de l'irritation s'est faite par action réflexe et le liquide s'est accumulé non dans l'anse où a été faite l'injection, *mais dans l'anse qui la suit* et qu'on avait séparée de l'agent médicamenteux par la ligature médiane. Dans cette liqueur ainsi sécrétée j'ai constaté d'ailleurs qu'il n'y avait pas de magnésie.

Je subis une brûlure au doigt indicateur. La douleur se calme aussitôt si je place une ligature de caoutchouc modérément serrée au-dessus du point atteint. Grâce à cette ligature, il n'y a plus ni sensation pénible, ni production de phlyctène. Au bout de douze heures et plus, j'enlève la ligature : la douleur reparaît et avec elle la réaction locale, c'est-à-dire la production de sérosité et la phlyctène qui l'accompagne.

Les agents physiques ou chimiques n'agissent donc le plus souvent

que par l'intermédiaire des nerfs, ce sont les réactions qu'ils réveillent ainsi indirectement qui produisent les effets physiologiques ou médicamenteux. Le plus souvent leurs effets physiques ou chimiques immédiats ne sont qu'une cause indirecte de la série de phénomènes et réactions vitales qu'ils provoquent et qui se succèdent alors suivant les lois de la vie.

---

# DIXIÈME LEÇON

## ALCOOLS MONATOMIQUES SATURÉS. — ALCOOL VINIQUE

Les alcools monatomiques saturés $C^nH^{2n+2}O$, primaires, secondaires ou tertiaires, que l'on connaît à cette heure dans la série acyclique sont inscrits dans le tableau suivant :

*Tableau des alcools monatomiques acycliques saturés* $C^nH^{2n+2}O$

| NOMS | FORMULES | POINTS D'ÉBULLITION OU DE FUSION | AUTEURS ET DATES DE LA DÉCOUVERTE |
|---|---|---|---|
| Alcool méthylique. . . . . | $CH^4O$ | 66°,5 | Taylor, 1812. — Dumas et Péligot le caractérisent comme alcool en 1815. |
| Alcool vinique . . . . . . | $C^2H^6O$ | 78°,4 | Arnold de Villeneuve (vers 1300).— Caractérisé par Dumas et Boullay, 1827. |
| Alcools propyliques . . . . | $C^3H^8O$ | 96° | Chancel, 1853. |
| Alcools butyliques. . . . . | $C^4H^{10}O$ | 115°-109° | Wurtz, 1852. |
| Alcools amyliques. . . . . | $C^5H^{12}O$ | 130°-132° | Scheele, 1795. — Cahours le caractérise en 1839. |
| Alcool caproïque ou hexylol. | $C^6H^{14}O$ | 148°-154° | Faget, 1853. |
| Alcool œnanthylique ou heptylol . . . . . . . . . | $C^7H^{16}O$ | 165° | Faget, 1862. |
| Alcools capryliques . . . . | $C^8H^{18}O$ | 178°-180° | Bouis, 1851. |
| Alcools nonyliques . . . . | $C^9H^{20}O$ | » | Bouis, 1851. |
| Alcool caprique ou décilol. | $C^{10}H^{22}O$ | » | Bouis, 1851. |
| . . . . . . . . . . . . | . . . . | . . . . | . . . . . . . . . . . |
| . . . . . . . . . . . . | . . . . | . . . . | . . . . . . . . . . . |
| Alcool éthalique . . . . . | $C^{16}H^{34}O$ | bout à 44° fond à 49° | Chevreul, 1825. — Caractérisé par Dumas et Péligot, 1836. |
| Alcool cérotique ou cérylique, ou hexavingintilol. . . . | $C^{26}H^{54}O$ | fond à 79° | Brodie, 1848. |
| Alcool mélissique ou myricique, ou trigintilol. . . | $C^{30}H^{62}O$ | fond à 85° | Brodie, 1848. |

De tous ces alcools le plus connu, celui dont l'étude a servi de type aux autres et a permis de montrer que ses principales propriétés étaient celles de toute une famille de corps, avec des variations régulières lorsqu'on passe d'un terme à l'autre, cet alcool le premier connu et qui a imposé son nom à la famille, est l'alcool de vin ou vinique, par lequel nous allons commencer l'étude de ces corps importants. Ce n'est qu'après avoir fait son histoire complète que nous la généraliserons et passerons à celle des autres alcools ses homologues.

## ALCOOL VINIQUE OU ÉTHYLIQUE

$C^2H^6O$ ou $C^2H^5-O-H$

L'alcool vinique ou esprit-de-vin a été connu des Arabes dès le Moyen âge, ainsi que l'indique son nom. Il en est parlé par Albucasis, et il est mentionné par les savants de l'Europe vers 1300, époque où Armand de Villeneuve, professeur à la faculté de Montpellier, médecin plutôt que chimiste, le décrit succinctement.

Basile Valentin découvrit son éthérification dès le XVI^e^ siècle; mais c'est aux recherches de De Saussure, de Thénard, et surtout à celles de J.-B. Dumas et Boullay, en 1827, que l'on doit la connaissance des propriétés caractéristiques les plus importantes de l'alcool du vin.

**Préparation.** — Quoiqu'il soit aujourd'hui bien démontré qu'on trouve un peu d'alcool dans quelques fruits (pommes, poires, etc.), et dans un grand nombre de moisissures, soit à l'état libre, soit à l'état d'éthers, l'alcool est toujours produit en grand par la distillation des liqueurs fermentées : vin, bière, cidre, vin de dattes, de palmier, koumys, etc. La plupart de ces liqueurs enivrantes proviennent elles-mêmes de l'action sur les jus sucrés de *ferments* ou *levures*, micro-organismes spécifiques qui jouissent de la propriété encore mystérieuse de transformer certains sucres en acide carbonique et en alcool. Cette métamorphose est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{2CO^2}$$

L'alcool remplace donc peu à peu le sucre dans la liqueur transformée par le ferment, en même temps qu'il se produit le phénomène du dégagement de l'acide carbonique d'abord tumultueux, puis plus lent. Il suffit de soumettre à la distillation la liqueur fermentée pour obtenir l'alcool mélangé de plus ou moins d'eau.

Dans ce ballon nous avons placé du vin que nous distillons. Grâce à ce long tube à boules qui surmonte le ballon, l'alcool plus volatil

e le premier à la distillation et se sépare presque entièrement de ı dont la vapeur se condense avant la sienne; nous obtenons

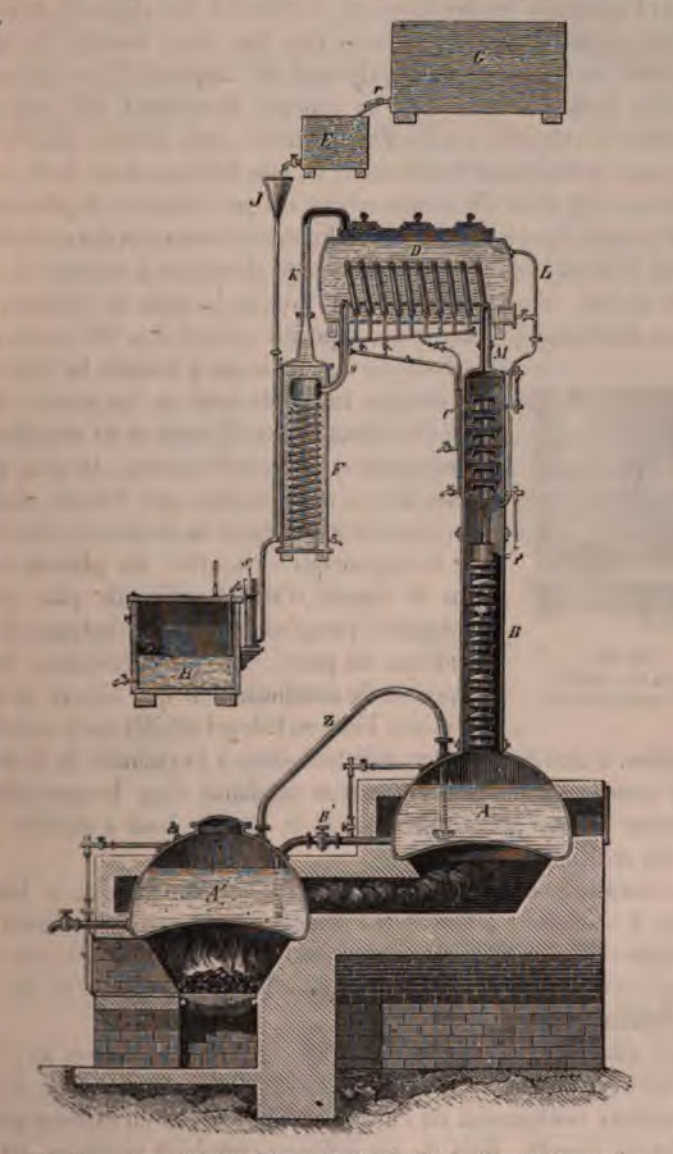



Fig. 27. — Appareil industriel pour la distillation des liqueurs fermentées.

ısi du premier coup une liqueur qui contient 95 à 96 d'alcool et seu-
ıent 4 à 5 pour 100 d'eau. Celle-ci est fort difficile à enlever com-
lement. Pour y arriver il faut soumettre l'alcool à l'action de la chaux

caustique puis à celle de la baryte (50 grammes par litre), enfin le redistiller. On obtient ainsi l'*alcool absolu*.

Dans l'industrie on procède à la distillation des liqueurs fermentées dans des appareils fort compliqués (fig. 25), dans lesquels la liqueur alcoolique arrive froide par l'extrémité de l'appareil EJ où se trouve le serpentin destiné à condenser les vapeurs alcooliques. Elle entoure ce serpentin, le refroidit, s'échauffe elle-même, puis pénètre dans la partie supérieure de l'appareil rectificateur D; elle arrive au haut de la colonne distillatoire CB, d'où elle tombe en cascade par une série de plateaux successifs jusque dans la chaudière A. Procédant dans un ordre contraire, les vapeurs d'alcool et d'eau s'élèvent de cette chaudière A soumise à l'action directe du feu, et parcourent en sens inverse la série de plateaux de la colonne distillatoire. Grâce à un dispositif spécial (fig. 26), cette vapeur barbote sur ces plateaux à travers la liqueur fermentée qui tombe de haut en bas comme il a été déjà dit, échauffe cette liqueur et lui abandonne en même temps, par condensation, la plus grande partie de son eau, pendant que l'alcool plus volatil s'échauffe aux dépens de la chaleur abandonnée par la vapeur qui se liquéfie. De plateau en plateau la vapeur d'alcool arrive de plus en plus concentrée jusqu'au haut de la colonne BC, s'y condense ou passe, s'il est nécessaire, dans le serpentin du rectificateur D qui sépare de mieux en mieux l'eau ou l'alcool affaibli qu'il renvoie à la chaudière. L'alcool d'un titre déjà fort élevé à l'extrémité de la colonne et du rectificateur est définitivement condensé dans le serpentin F, à l'extérieur duquel arrive directement le liquide froid à distiller. Il est recueilli en H à la sortie.



Fig. 28.
Détails des plateaux de la colonne Savalle.

En distillant du vin de 7 à 10 degrés centésimaux, de la bière au titre de 3 à 10 pour 100 d'alcool, l'industrie est arrivée à obtenir ainsi du premier jet des alcools *bon goût* marquant de 96 à 97 degrés centésimaux, tant est devenue parfaite aujourd'hui la construction des appareils distillatoires.

Vous entendez souvent employer les termes d'*eau-de-vie de grains, de betterave, de riz, de pomme de terre*. Ceci ne veut point dire que ces végétaux contiennent de l'alcool qu'on pourrait en extraire par une distillation directe. Mais de ces différents produits végétaux, les uns, comme la betterave, sont riches en sucre et aptes à se transformer en alcool, d'autres contiennent du glucose, d'autres n'ont ni sucre ni glucose en quantité appréciable, mais une substance, l'*amidon*, apte à donner du sucre par son hydratation et par conséquent de l'alcool indirectement.

Généralement on arrive à transformer cet amidon en sucre, soit au moyen de l'eau bouillante aiguisée d'acide sulfurique, soit par l'action d'un ferment soluble spécial, la *diastase*, qui se développe dans les graines durant leur germination et jouit de la propriété de changer par une simple hydratation l'amidon en sucre fermentescible. L'équation suivante rend compte de ce remarquable phénomène :

$$\underset{\text{Amidon.}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + \underset{\text{Eau.}}{n\,H^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{n\,C^6H^{12}O^6}$$

Ce n'est qu'après cette transformation de l'amidon en glucose qu'on soumet la liqueur à l'action du ferment spécial qui dédouble le glucose en alcool et acide carbonique.

*Fermentation alcoolique.* — La transformation du glucose en alcool et acide carbonique est presque toujours due à une levure. La plus commune est la *levure de bière*. C'est une matière pâteuse constituée par des globules microscopiques bourgeonnant avec une grande rapidité, véritable cryptogame que Turpin et de Cagniard-Latour ont reconnu être de nature végétale. Ils la nommèrent *saccharomyces cerevisiæ*. Il en existe diverses variétés. Voici (fig. 29) la *levure de bière haute*, dont

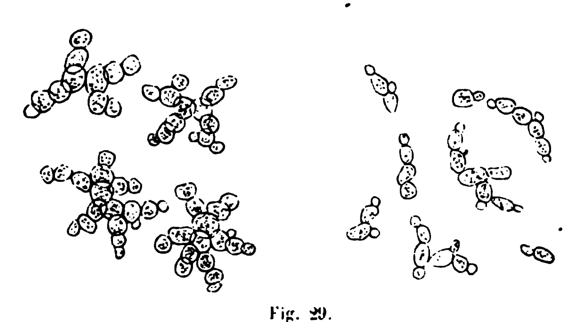


Fig. 29.

Levure de bière haute. Levure de bière basse.

l'action sur le glucose est très rapide, mais qui vit mal dans le moût de vin. Elle est formée de cellules globuleuses, se réunissant en faisceaux de branches bourgeonnantes. Elle fournit une bière d'un goût spécial, et fonctionne le mieux à 16 ou 20 degrés. La *levure basse* se compose généralement de globules disjoints, ovales, granuleux. C'est à peine s'ils se réunissent en 2 ou 3 articles. Elle se plaît à fermenter vers 8 ou 10 degrés et donne une bière d'un goût et d'une finesse particulières. Voici les cellules de la pellicule du raisin (fig. 30 et fig. 31) qui font fermenter le moût de raisin durant la vendange. Ce ferment de la pellicule de la grappe paraît être aussi celui qui a servi à préparer originairement le ferment panaire. Suivant *Pline*, cité par *Hœffer*, les anciens pétrissaient la farine avec du moût et en faisaient des trochisques

qu'ils desséchaient au soleil. Ils les délayaient ensuite dans l'eau quand ils voulaient s'en servir comme de levure. Il est d'autres ferments alcooliques, le *saccharomices pastorianus* (fig. 32) en cellules à forme de massues des fruits acides; le *bacillus subtilis* qu'on rencontre dans les infusions de foin et les liquides les plus variés. Toutes ces levures vivent soit à l'air, soit à l'abri de l'air; toutes jouissent de la propriété

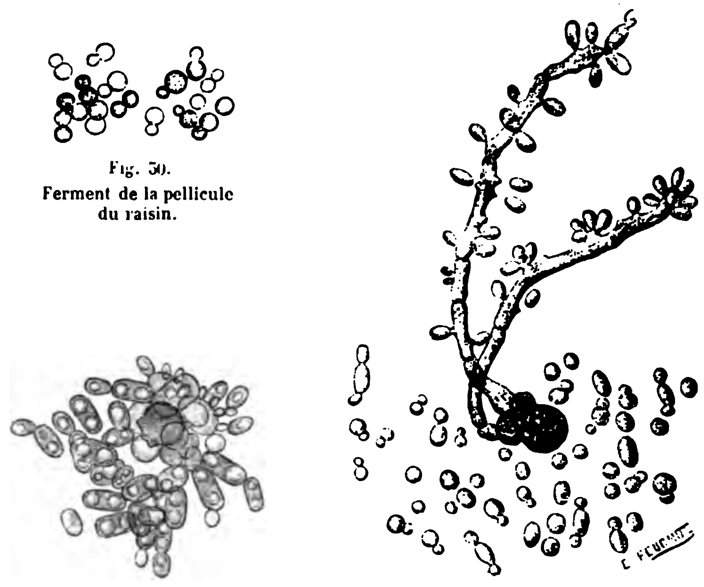


Fig. 30.
Ferment de la pellicule du raisin.

Fig. 31. Fig. 32
Autres ferments de la pellicule du raisin récoltés par Pasteur.

de dédoubler le sucre en acide carbonique et en alcool, en même temps que de la faculté de former aux dépens des sucres fermentescibles une petite quantité de glycérine et d'acide succinique qu'on rencontre dans toute liqueur fermentée.

D'après l'équation théorique ci-dessus, pour 100 parties de glucose en poids il devrait se faire 51 d'alcool absolu; en fait il ne s'en produit que 49 parties. Les 2 à 3 pour 100 qui manquent se retrouvent à l'état de produits accessoires, savoir : la glycérine (3 p. pour 100), l'acide succinique (6 à 7 millièmes), les alcools homologues supérieurs, l'acide acétique, etc. (une trace).

La transformation d'une molécule de glucose en deux molécules d'alcool et deux d'acide carbonique dégage 67 calories.

Si, au lieu de sucre de raisin $C^6H^{12}O^6$, c'est du sucre de canne $C^{12}H^{22}O^{11}$ qu'on soumet à l'action du ferment, celui-ci transforme d'abord ce sucre de canne en sucre de raisin au moyen d'une diastase ou ferment soluble que sécrètent les levures (*Berthelot*). Le flacon B et le tube C

(fig. 33) contiennent une solution de saccharose; mais dans le seul tube C, dont le fond est formé de papier-parchemin bien lié, existe de la levure de bière. L'*invertine* qu'elle contient passe à travers la mem-

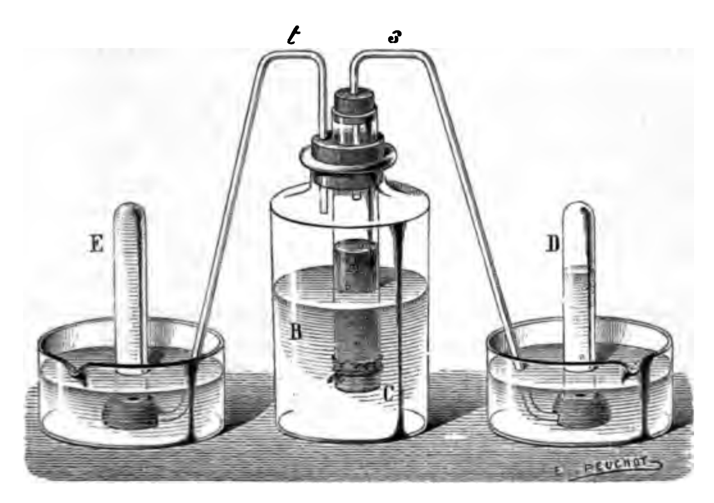



Fig. 33. — Inversion de la saccharose par l'invertine.

brane de papier et transforme la saccharose en glucose, mais sans que ce dernier sucre fermente, tandis qu'il fermente dans l'intérieur du tube C. L'équation suivante rend compte de l'inversion de la saccharose :

$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{2C^6H^{12}O^6}$$

Le glucose ne se détruit que s'il est au contact direct de la levure *Mitscherlich*). Contrairement à ce qu'avait cru d'abord Gay-Lussac, l'action de l'air est inutile dans la fermentation.

M. Fremy a démontré que les cellules des fruits doux qui vivent sans air transforment une partie de leur sucre en alcool sans qu'il soit besoin de levure et sans que la pellicule de leur enveloppe ait été atteinte.

**Propriétés.** — L'alcool est un liquide fluide, incolore, d'une odeur enivrante, d'un goût chaud et doux à la fois. Il ne se congèle pas, mais devient visqueux vers — 80°.

Sa densité est de 0,8095 à 0° et de 0,7955 à 15°. Sa chaleur spécifique à 20° est de 0,60. La formation de l'alcool ($C^2H^6O = 46$ grammes) en partant de ses éléments dégage 70,5 calories.

L'alcool se dissout dans l'eau en toutes proportions, et paraît même contracter union avec elle. Nous mélangeons dans ce tube 52,3 vol. d'alcool légèrement coloré par de la rosaniline avec 47,7 vol. d'eau à 15° ; il en résulte non pas 100, mais 96,35 volumes. Il y a donc eu contraction, et nous remarquons qu'en même temps la masse s'échauffe.

Cette contraction et cet échauffement sont les indices d'une combinaison. Les proportions précédentes correspondent au maximum de contraction, et répondent à $C^2H^6O + 6H^2O$.

En même temps qu'a lieu ce mélange il se dégage abondamment des bulles de gaz; c'est l'air contenu dans l'eau et dans l'alcool qui s'échappe de l'eau alcoolisée, dans laquelle il est moins soluble.

Si nous avions employé de l'eau de rivière, de l'eau séléniteuse, de l'eau de puits, etc., les sels dissous se précipiteraient grâce à leur solubilité beaucoup moindre dans l'eau mélangée d'alcool. C'est ainsi que les eaux-de-vie, et même certains vins, ne peuvent être étendus d'eau ordinaire sans se troubler plus ou moins rapidement.

Quoique fort soluble dans l'eau, l'alcool s'en sépare lentement. A l'air ses solutions *s'éventent*. Il est, dit-on, toujours un peu plus abondant au haut qu'au bas de la barrique qui le contient, et l'on doit rouler celle-ci avant de prendre le titre alcoolique. Certaines substances très avides d'eau, telles que le carbonate de potasse, permettent de séparer de ses solutions aqueuses l'alcool, qui vient alors nager au-dessus de la solution saturée de sel.

L'alcool est un précieux dissolvant. Les alcalis caustiques, les acides minéraux, certains sels, les chlorures, bromures et iodures et quelques nitrates s'y dissolvent bien. Il n'en est pas généralement de même des sels à oxacides minéraux. L'alcool dissout le brome, l'iode, un peu le phosphore et le soufre. Un litre d'alcool dissout 125 centimètres cubes d'azote, 284 d'oxygène, 3500 d'acide carbonique. Il est le dissolvant ordinaire des essences, résines, acides gras, plutôt que des corps gras eux-mêmes. Il dissout bien les camphres, la chlorophylle, une foule de matières colorantes naturelles, les alcaloïdes, etc. S'il est absolu, il se mêle avec les essences et la plupart des hydrocarbures.

**Action de la chaleur.** — L'alcool absolu entre en ébullition à 78°,4, sous la pression de 760 millimètres, mais les mélanges d'eau et d'alcool bouillent souvent à des températures fixes et avec des compositions constantes pour chacune des pressions sous lesquelles on essaye de les distiller. La distillation fractionnée ne suffit pas à séparer de ces liqueurs l'alcool entièrement absolu.

Les vapeurs d'alcool résistent sans se décomposer jusqu'au rouge sombre. Plus haut elles donnent de l'éthylène, de l'eau, de l'hydrogène, de l'acétylène et de l'aldéhyde.

**Propriétés chimiques.** — L'alcool est un corps saturé. Sa formule de constitution $CH^3 - CH^2 - OH$ indique qu'on peut le considérer comme de l'hydrure d'éthylène dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par le radical monovalent OH. On peut en effet opérer méthodiquement cette substitution. L'alcool ne s'unit point directement aux

corps simples tels que H,O,Cl...; mais il peut donner des alcoolates analogues aux hydrates; ainsi l'on connaît :

$$CaCl^2,4C^2H^6O,$$
$$ZnCl^2,2C^2H^6O,$$
$$(AzO^3)^2Mg,6C^2H^6O.$$

A la température du rouge l'alcool est brûlé par l'oxygène avec une flamme peu éclairante, bleuâtre, très chaude. Une molécule d'alcool, soit 46 grammes, dégage ainsi en brûlant 324,5 calories.

A température plus basse l'alcool est aussi accessible à l'action de l'oxygène; il peut par une action ménagée donner deux produits d'oxydation : l'aldéhyde et l'acide acétique, qui en dérivent d'une façon régulière.

Voici un ballon B (fig. 34) contenant du noir de platine. Si par le tube à robinet A je verse goutte à goutte sur ce platine divisé de l'alcool absolu

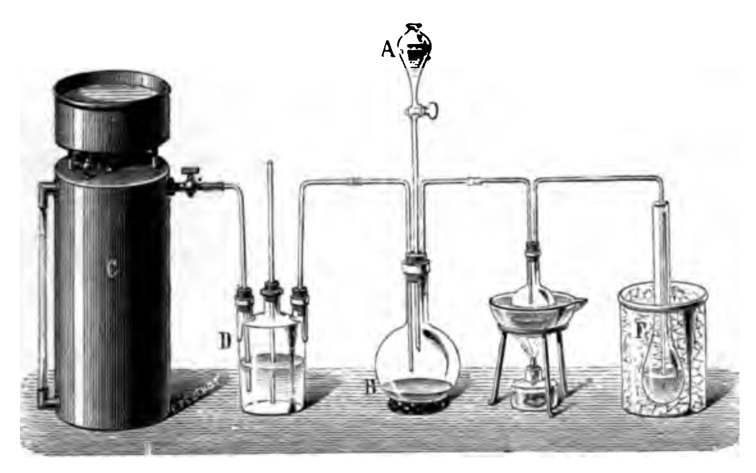



Fig. 34. — Oxydation de l'alcool par l'oxygène et le noir de platine.

et si je fais en même temps circuler dans ce ballon un rapide courant d'oxygène venant du gazomètre C, vous verriez bientôt ce noir de platine rougir et l'alcool s'enflammer. Mais humectons ce noir et versons à sa surface de l'alcool plus étendu, il se produira un corps très remarquable, d'une odeur forte et dont le courant d'air entraînera les vapeurs odorantes. Je pourrai les condenser dans l'éther ammoniacal placé dans le matras refroidi F qui termine l'appareil. Ces vapeurs suffocantes qui s'absorbent dans l'éther ammoniacal sont celles de l'aldéhyde, substance observée pour la première fois par Dœbereiner en 1821. L'aldéhyde se rattache à l'alcool par l'équation :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

A son tour, cet aldéhyde pourra s'oxyder, et vous voyez dans le flacon à eau qui précède le matras refroidi F le papier de tournesol rougir, et l'eau prendra l'odeur du vinaigre. En même temps que l'aldéhyde il s'est donc fait, par une oxydation de l'alcool plus avancée, un second dérivé, l'acide acétique, suivant l'équation :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O^2 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + H^2O$$

Telles sont les deux phases successives de l'oxydation méthodique et normale de l'alcool.

Mais on peut encore l'oxyder plus profondément. Traité par l'acide azotique ordinaire, son oxydation est violente, et l'on obtient, des éthers nitreux et nitrique, de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'acide glycollique $C^2H^4O^3$, de l'acide glyoxylique $C^2H^2O^3$, de l'acide oxalique $C^2H^2O^4$, de l'acide formique $CH^2O^2$ et enfin de l'acide carbonique $CO^2$.

Faisons réagir maintenant les corps halogènes sur l'alcool.

En agissant avec ménagement le chlore donnera d'abord de l'aldéhyde :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + Cl^2 = 2HCl + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

et celle-ci s'unissant à son tour à l'alcool produira de l'acétal :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} = \underset{\text{Acétal.}}{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H-C-O\cdot C^2H^5 \\ | \\ O\cdot C^2H^5 \end{array}} + H^2O$$

En même temps, il se fera de l'acide acétique :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + H^2O + 2Cl^2 = 4HCl + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

Enfin le chlore réagissant à la fois sur les corps ainsi formés donne de chacun d'eux des dérivés par substitution. L'un d'eux entre autres est particulièrement important. Il provient de la substitution de 3Cl à 3H dans l'aldéhyde ; c'est le chloral, formé suivant l'équation :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + 3Cl^2 = \underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O} + 3HCl$$

Le brome agit comme le chlore. Quant à l'iode il se dissout dans l'alcool sans paraître avoir sur lui d'action sensible, mais peu à peu des composés de substitution iodés se produisent, car la liqueur devient acide. Aussi les teintures d'iode, d'un usage si constant en médecine, changent-elles sans cesse de titre.

Sous l'influence des alcalis, les solutions alcooliques d'iode donnent de l'iodoforme $CHI^3$.

Les acides réagissent généralement sur l'alcool pour l'éthérifier comme nous le verrons plus loin.

Les bases insolubles sont sans action sur lui. Si elles sont solubles, elles donnent des alcoolates :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = H^2O + \underset{\text{Alcoolate de K.}}{C^2H^5.O.K}$$

Ces alcoolates s'obtiennent encore par l'action des métaux alcalins sur l'alcool :

$$C^2H^6O + K = H + C^2H^5.O.K$$

Le mélange d'alcool et de bases alcalines, aussi bien que les alcoolates se détruisent à chaud sous l'influence d'un excès de base en donnant de l'hydrogène et des acétates :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Soude.}}{NaHO} = \underset{\text{Acétate de Na.}}{C^2H^3NaO^2} + 2H^2$$

Avant de passer à la description des dérivés de l'alcool ordinaire, nous allons donner quelques indications sur les procédés qui servent à rechercher et doser ce corps important dans les liquides qui le renferment.

**Alcooscope.** — Pour rechercher des traces d'alcool dans une liqueur, on la distille soigneusement dans un petit appareil que je représente ici (fig. 35). C'est un simple ballon de verre A muni d'un tube à dégagement légèrement incliné vers le ballon et refroidi extérieurement par un très court manchon B rempli d'eau. Dès que le liquide du ballon entre en ébullition, on voit apparaître dans le tube B*s* des stries spéciales, comme huileuses. On règle l'ébullition de telle façon que ces stries dépassent la partie refroidie du tube et arrivent en *s* et l'on continue la distillation tant qu'on voit persister ces stries. On peut être alors certain d'avoir recueilli dans le tube C la



Fig. 35. — Alcooscope. Dispositif de M. Gautier.

majeure partie de l'alcool contenu dans la liqueur. Il ne s'agit plus que d'en démontrer définitivement la présence par ses réactions caractéristiques.

Pour cela on peut employer divers moyens. Si l'alcool est relativement abondant, on ajoute au liquide distillé du carbonate de potasse sec qui s'empare de l'eau tandis que l'alcool vient nager à la surface. Si l'on n'en a que des traces, on traite la liqueur distillée par une goutte d'acide chromique étendu d'eau; de jaune orangé, la couleur prend à chaud une teinte verte, tandis que se dégage l'odeur d'aldéhyde. Ou bien on ajoute un peu de potasse, puis une trace d'iode, et il se précipite de l'iodoforme, ou du moins apparait son odeur safranée.

**Alcoométrie.** — Si l'on veut mesurer la quantité d'alcool contenue dans une liqueur, telle que le vin, la bière, par exemple, on peut se servir : 1° de l'*alcoomètre de Gay-Lussac;* 2° de l'*ébullioscope.*

Dans la méthode de Gay-Lussac on distille d'abord le vin, la bière ou l'eau-de-vie à moitié ou aux deux tiers, au moyen d'un petit alambic de verre ou du métal (fig. 56). On ajoute ensuite au distillatum de l'eau distillée jusqu'à rétablir le volume primitif de la liqueur, et l'on s'arrange de façon que le mélange ainsi fait soit à la température de 15°, ou fort peu éloigné de cette température. On plonge alors dans la liqueur alcoolique ainsi obtenue le petit densimètre à alcool inventé par Gay-Lussac et qui porte le nom d'*alcoomètre centésimal.*




Fig. 56. — Appareil Salleron, pour le dosage de l'alcool.

C'est un aréomètre gradué de façon qu'il marque 0° dans l'eau distillée et 100° dans l'alcool absolu. Pour obtenir les degrés intermédiaires on a pris 5, 10, 15, 20 *volumes* d'alcool absolu et on les a mélangés chacun à de l'eau distillée de façon à obtenir 100 volumes à 15 degrés. L'instrument étant alors plongé successivement dans ces mélanges titrés d'alcool et d'eau, on marque 5, 10, 15,... degrés aux

points d'affleurement de la tige avec la surface horizontale du liquide où plonge l'alcoomètre. Les nombres ainsi marqués indiquent donc le volume d'alcool à 15° contenu dans 100 volumes de ces mélanges. Si la liqueur n'était pas à la température de 15°, on recourrait aux tables de correction. Mais on peut se servir aussi de la formule suivante, que j'ai proposée :

$$x = a - 0°16(t - 15),$$

où $x$ est le degré cherché à 15° et $a$ le degré observé à la température $t$, différente de 15° où s'est faite l'observation.

Les précautions à prendre pour la lecture de l'alcoomètre sont très importantes. La propreté de la tige de l'instrument et de la surface du liquide où il plonge, la température réelle de la liqueur, le mode de lecture, etc... influent notablement sur le résultat. Ces précautions ne sauraient être indiquées ici avec tous les détails qu'elles comportent.

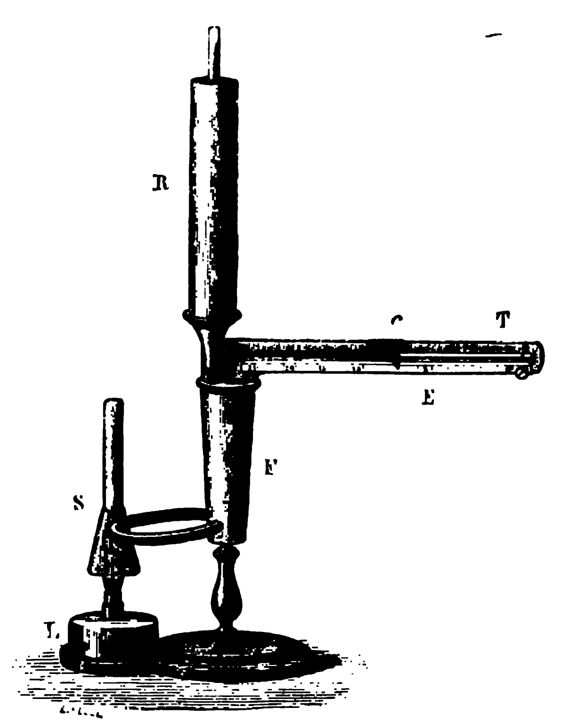


Fig. 57. — Ébullioscope Maligand.

**Ébullioscope.** — La méthode par l'ébullioscope est fondée sur ce principe que tout mélange d'eau et d'alcool commence à bouillir, sous la pression ordinaire, à une température fixe qui caractérise sa proportion relative d'alcool et d'eau. Le plus répandu des ébullioscopes est celui de Maligand.

Une bouillotte spéciale F (fig. 57), munie d'un thermosiphon $s$ qui seul est soumis à l'action de la flamme, reçoit la liqueur en expérience. Un thermomètre recourbé à angle droit très sensible T, à branche horizontale, passe par un trou percé dans le couvercle de l'instrument. Une réglette mobile CT contre laquelle s'applique la tige du thermomètre permet de lire les degrés marqués par le mercure du thermomètre. Dès

que la liqueur alcoolique entre en ébullition, grâce à la condensation des vapeurs dans la partie R de l'appareil, le degré marqué sur le thermomètre ne varie pour ainsi dire plus. Ces degrés indiquent non des températures, mais des volumes d'alcool pour 100 volumes du vin en expérience.

Pour se servir de cet instrument, on établit d'abord le *zéro du jour*, c'est-à-dire le point où s'arrête le mercure, à la pression barométrique de la journée, lorsque le thermomètre plonge dans la vapeur d'eau bouillante. Pour cela faire, on remplit d'abord la bouillotte F d'eau ordinaire que l'on porte à l'ébullition, et l'on fait glisser la réglette CT jusqu'à ce que son 0 coïncide avec le ménisque du mercure du thermomètre. Le zéro du jour ainsi déterminé, on remplace l'eau par la liqueur alcoolique dont on cherche le titre et on la fait bouillir; le mercure indique alors un autre degré, qui correspond au titre alcoolique centésimal cherché.

Pour les vins trop alcooliques ou trop chargés en extrait, il est bon d'ajouter moitié de leur volume d'eau, avant de les soumettre à l'ébulliscope. Avec ces précautions cet instrument est sensible et fort exact.



Fig. 38.
Liquomètre.

**Liquomètre.** — Le liquomètre (fig. 38) permet de déterminer approximativement le titre d'un vin par la colonne de liqueur qui monte dans le tube T demi-capillaire. On gradue d'avance l'instrument en le faisant plonger dans des liqueurs vineuses de titre connu. Il donne très rapidement des indications directes, dans les vins mêmes, à un demi-degré près.

**Alcools mauvais goût.** — Les alcools de certaines origines : alcools de marc, de pommes de terre, de grains, sont quelquefois doués d'une odeur et d'un goût désagréables dus à la présence de produits empyreumatiques ou d'alcools supérieurs. Ces impuretés sont généralement très actives et même toxiques à faible dose. Pratiquement on en reconnaît la présence en évaporant l'alcool sur la main et humant ensuite l'odeur du résidu alors que tout liquide a presque disparu. Mais on peut aussi distiller la majeure partie de l'alcool et dans les dernières portions ajouter de l'eau chaude. Les produits étrangers se précipiteront et la liqueur restera louche. Un alcool qui présente ces caractères doit être tenu pour suspect. C'est malheureusement avec ces alcools bon marché, d'origine douteuse, qu'on fabrique les eaux-de-vie, cognacs, liqueurs et autres boissons alcooliques dont on a si souvent signalé les dangereux effets.

---

# ONZIÈME LEÇON

## LES ÉTHERS. — ÉTHERS DE L'ALCOOL VINIQUE

On a vu plus haut que les alcools s'unissent aux acides minéraux ou organiques, avec élimination de une ou plusieurs molécules d'eau. Les *éthers* résultent de cette union, qui généralement se fait lentement et grâce à une élévation de température modérée. C'est ainsi que l'on obtient l'éther acétique en laissant fort longtemps en contact l'alcool absolu et l'acide acétique cristallisable, ou bien en chauffant quelque temps ensemble ces deux corps à 100° :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5\cdot O\cdot H} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O\cdot O\cdot H} = H^2O + \underset{\text{Éther acétique.}}{C^2H^3O\cdot O\cdot C^2H^5}$$

De même on obtient l'éther chlorhydrique en faisant agir à froid le gaz chlorhydrique sec sur l'alcool absolu, ou bien en chauffant le mélange des deux au bain-marie :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5\cdot O\cdot H} + HCl = \underset{\text{Éther chlorhydrique.}}{C^2H^5\cdot Cl} + H^2O$$

L'alcool se conduit dans ces deux cas, à la façon d'un hydrate alcalin, NaOH par exemple, où l'atome de métal Na serait remplacé par le radical alcoolique éthyle $C^2H^5$. L'on peut donc comparer les éthers à de véritables sels dans lesquels le radical alcoolique (c'est-à-dire le groupe qui résulte de la soustraction de OH à l'alcool) joue le rôle du métal et remplace atome à atome dans ces sels organiques le potassium, le sodium, l'argent, etc.

Ainsi l'on peut établir le parallèle :

| | |
|---|---|
| IK<br>Iodure de K. | $IC^2H^5$<br>Iodure d'éthyle. |
| $SO^4K^2$<br>Sulfate de K. | $SO^4(C^2H^5)^2$<br>Sulfate d'éthyle. |
| $CO^3KH$<br>Carbonate acide de K. | $CO^3(C^2H^5)H$<br>Carbonate acide d'éthyle. |
| $C^2H^3O^2\cdot K$<br>Acétate de K. | $C^2H^3O^2(C^2H^5)$<br>Acétate d'éthyle. |

J'ai montré (Leçon 9ᵉ) que les éthers donnent lieu aux doubles décompositions et se dédoublent en bases et en acides à la façon des sels minéraux et dans les mêmes conditions qu'eux, si ce n'est la lenteur de ces réactions, lenteur due à la non-conductibilité des corps organiques pour l'électricité.

**Productions des éthers.** — Ainsi qu'on vient de le rappeler, les éthers se forment donc par l'action réciproque des alcools et des acides.

Généralement avec les acides minéraux, la réaction marche rapidement à froid. On l'accélère, s'il le faut, par la chaleur. Voici dans ce matras de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique. Je chauffe le mélange au bain-marie. La réaction produite, on distillera, on lavera les vapeurs dans de l'eau et on les condensera par le froid. Après distillation de l'éther au bain-marie, il restera dans le matras (molécule pour molécule) une quantité d'eau proportionnelle à la quantité d'alcool disparu :

$$C^2H^5 \cdot OH + HCl = C^2H^5Cl + H^2O$$

| $C^2H^5 \cdot OH$ | $HCl$ | $C^2H^5Cl$ | $H^2O$ |
|---|---|---|---|
| Alcool. | Acide chlorhydrique. | Éther chlorhydrique. | Eau. |

L'*éther chlorhydrique* s'est donc formé comme se serait formé le chlorure de potassium aux dépens de la potasse et de l'acide chlorhydrique :

$$KHO + HCl = KCl + H^2O.$$

Il en serait de même si nous chauffions l'alcool avec de l'acide nitrique.

Mais prenons au contraire un acide organique, l'acide acétique par exemple; mélangeons-le à l'alcool et chauffons à 100°. Il faudra 150 heures pour que l'union des deux molécules se produise; à la température ordinaire, il aurait fallu 2 ou 3 ans de contact. (*Berthelot et Péan de Saint-Gilles.*)

La vitesse de réaction s'accélère si l'acide ou l'alcool sont en excès.

La pression n'a pas d'effet sensible sur l'éthérification.

Les alcools d'une même série homologue s'éthérifient tous à peu près avec la même rapidité.

Quelquefois, au lieu de faire agir directement l'acide sur l'alcool à éthérifier, on fait réagir sur lui les corps aptes à former cet acide à l'état naissant. Dans ce ballon plaçons du phosphore amorphe et de l'alcool; surmontons ce ballon d'une allonge où nous avons disposé des lits successifs de verre concassé et d'iode, allonge à laquelle fait suite un serpentin condensateur. Si nous chauffons, les vapeurs d'alcool condensées dans le serpentin retomberont dans l'allonge, y dissoudront l'iode, et retournant au ballon, mettront ce métalloïde en contact avec le phosphore. Il en résultera de l'iodure de phosphore qui, se décomposant au contact de l'alcool comme il le fait aux dépens de l'eau, donnera de l'acide iodhydrique naissant, lequel enfin réagira sur l'alcool pour former de l'éther iodhydrique. C'est ce qu'indique l'équation :

$$3\,C^2H^5OH + Ph + I^3 = 3\,C^2H^5I + PhH^3O^3$$

| $3\,C^2H^5OH$ | $Ph$ | $I^3$ | $3\,C^2H^5I$ | $PhH^3O^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Alcool. | Phosphore. | Iode. | Iodure d'éthyle. | Acide phosphoreux. |

On peut hâter l'éthérification des acides organiques si l'on *mélange*

*au préalable l'alcool à éthérifier d'un peu d'acide sulfurique.* Il suffit de fort peu de cet acide minéral, pour que l'éthérification marche aisément. Cette propriété s'explique par la polyatomicité de l'acide sulfurique, comme nous allons le voir.

On sait qu'on nomme *polybasiques* les acides minéraux ou organiques qui peuvent s'unir successivement à plusieurs molécules d'une base telle que la potasse ou la soude pour donner des sels qui résultent de l'union de l'acide à 1, 2... *n* molécules de base avec éliminations de 1, 2...*n* molécules d'eau. L'acide sulfurique $SO^4H^2$ traité par la potasse donne successivement le *sel acide* $SO^4KH$, *sulfate acide de potasse*, et le *sel neutre* $SO^4K^2$, sulfate neutre de potasse, d'après les deux équations :

1° $SO^4H^2 + KHO = SO^4KH + H^2O$

2° $SO^4H^2 + 2KHO = SO^4K^2 + 2H^2O.$

L'acide phosphorique tribasique $PO^4H^3$ donne de même les trois phosphates de potasse :

$$PO^4KH^2 \quad ; \quad PO^4K^2H \quad ; \quad PO^4K^3 ;$$

il s'unit pour former chacun de ces trois sels à 1, 2, 3 molécules de potasse en éliminant chaque fois 1, 2, 3 molécules d'eau.

Les alcools, corps comparables aux hydrates alcalins minéraux ainsi qu'on l'a vu, doivent donc former avec les acides des composés correspondants. En effet, si je laisse tomber goutte à goutte de l'alcool ordinaire dans cet acide sulfurique suffisamment refroidi, l'éthérification aura lieu ; il se fera successivement deux éthers, ainsi que l'indiquent les deux équations :

1° $SO^4H^2 + C^2H^5 \cdot OH = SO^4 \begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix} + H^2O$
Sulfate acide d'éthyle.

2° $SO^4H^2 + 2C^2H^5 \cdot OH = SO^4(C^2H^5)^2 + 2H^2O$
Sulfate neutre d'éthyle.

Ici encore on voit l'alcool se comporter à la façon de la potasse caustique, et comme le potassium, l'éthyle se substituer successivement aux deux atomes d'hydrogène de l'acide sulfurique pour donner deux éthers, l'un acide, $SO^4 \begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix}$, l'autre neutre, $SO^4(C^2H^5)^2$, en même temps que pour chacune de ces substitutions une molécule d'eau est mise en liberté. Cet *éther sulfurique acide* $SO^4(C^2H^5)H$, qu'on appelle aussi *acide sulfovinique*, se produit presque immédiatement et complètement à froid. Lors donc qu'on vient à mélanger l'alcool avec un peu d'acide sulfurique et qu'on ajoute ensuite au mélange un acide organique difficilement

éthérifiable s'il était seul, l'acide valérique par exemple, l'éthérification marche avec une grande rapidité. En présence d'un peu d'acide sulfurique, en effet, les réactions se passent non plus entre l'acide valérique et l'alcool, mais entre cet acide valérique et l'acide éthylsulfurique $SO^4.C^2H^5.H$ qui s'est formé sous l'influence de l'addition d'une minime quantité d'acide sulfurique. L'équation suivante indique cette réaction intermédiaire :

$$\underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4 \cdot C^2H^5 \cdot H} + \underset{\text{Acide valérique.}}{C^5H^9O \cdot O \cdot H} = \underset{\text{Éther éthylvalérique.}}{C^5H^9O . O . C^2H^5} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2}$$

Une petite portion d'acide valérique est ainsi éthérifiée ; il se reforme donc en même temps de l'acide sulfurique qui s'unit à une nouvelle quantité d'alcool pour refaire de l'acide sulfovinique sur lequel agit à son tour l'acide organique, et ainsi de suite jusqu'à l'éthérification complète de tout l'acide valérique.

On peut aussi préparer les éthers par double décomposition, ainsi l'on a :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2C^2H^5I} + K^2S = \underset{\text{Sulfure d'éthyle.}}{(C^2H^5)^2S} + 2KI$$

Ou bien encore on peut se servir des sels d'argent :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Benzoate d'argent.}}{C^7H^5O^2 \cdot Ag} = AgI + \underset{\text{Benzoate d'éthyle.}}{C^7H^5O^2 \cdot C^2H^5}$$

ou :

$$\underset{\text{Carbonate d'argent.}}{CO^3Ag^2} + 2C^2H^5I = \underset{\text{Éther carbonique.}}{CO^3(C^2H^5)^2} + 2AgI$$

Mais il peut arriver aussi que l'on obtienne à l'aide des sels d'argent des résultats tout différents. Les cyanures et les nitrites d'argent, au lieu de donner des cyanures et des nitrites alcooliques, donnent par double décomposition avec les iodures alcooliques, des métamères extrêmement remarquables, à l'inverse de se qui se passe en chimie minérale, où les sels d'argent se conduisent comme les sels des autres métaux, et ne donnent pas naissance par double décomposition à des corps isomères.

**Action de l'eau et des alcalis sur les éthers.** — L'eau décompose partiellement les éthers, ou plutôt, entre l'alcool, l'acide, l'éther et l'eau, il se fait une sorte d'équilibre instable, fonction variable de la quantité d'eau, de la température et du temps de la réaction.

Traité par l'eau, l'oxalate d'éthyle se décompose déjà *partiellement* à froid. L'on a :

$$\underset{\text{Oxalate d'éthyle.}}{(C^2H^5)^2C^2O^4} + 2H^2O = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + 2C^2H^5 \cdot OH$$

Cette action de l'eau est d'autant plus lente que l'acide qui entre dans la composition de l'éther a été lui-même plus lent à agir sur l'alcool pour l'éthérifier. Elle s'accentue avec la température.

Les alcalis hydratés réagissent plus rapidement que l'eau pour régénérer l'alcool primitif et donner le sel de l'acide générateur de l'éther.

**Action des acides sur les éthers.** — Entre l'alcool et l'acide contenu virtuellement dans l'éther, l'acide libre et l'eau qui dissout ou qui tient en suspension ces divers matériaux, il se fait toujours un partage qui est aussi fonction du temps et de la température. (*Berthelot et Péan de Saint-Gilles.*) Par exemple, un mélange d'acide valérique et d'acétate d'éthyle donnera les deux éthers valérique et acétique en proportions variables suivant les masses relatives de chaque corps réagissant. Ces partages se font même à froid et dans les solutions étendues. C'est ainsi que dans les vins le mélange des divers alcools aux acides acétique, propionique, tartrique, succinique, etc., produit au bout de quelque temps un ensemble d'éthers dont le goût et l'odeur contribuent au *bouquet*. Ces éthérifications à froid sont d'une lenteur extrême et peuvent durer des années avant d'atteindre leur limite.

**Action de l'ammoniaque sur les éthers.** — L'ammoniaque donne avec les éthers deux classes de corps azotés : les *amides* et les *amines*, dont on reparlera lorsqu'on traitera plus loin des corps organiques contenant de l'azote. Exemples :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + 2AzH^3 = AzH^3,HI + \underset{\text{Iodhydrate d'éthylamine.}}{AzH^2(C^2H^5),HI}$$

ou

$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^5(C^2H^3O^2)} + AzH^3 = C^2H^5.OH + \underset{\text{Acétamide.}}{AzH^2(C^2H^3O)}$$

## OXYDE D'ÉTHYLE

$C^2H^5.O.H$

Nous avons comparé l'alcool $C^2H^5.O.H$ à l'hydrate de potasse K.O.H; l'éthyle $C^2H^5$ y correspond au potassium K. Or de la même façon qu'il existe des oxydes de cuivre, Cu″O, de zinc, Zn″O, de baryte BaO, de chaux CaO, un oxyde de potassium $K^2O$ et de sodium $Na^2O$, de même aussi existe-t-il un oxyde d'éthyle $(C^2H^5)^2O$ correspondant à $K^2O$ à $Na^2O$ à Cu″O. Cet oxyde est l'*éther* proprement dit ou *oxyde d'éthyle*.

**Historique.** — C'est Valerius Cordus qui le découvrit en 1540. On lui donna d'abord le nom d'*oleum vini dulce*. Il fut étudié par Scheele, puis par Dumas et Williamson. Il est souvent désigné sous le nom impropre d'*éther sulfurique*, qui rappelle son mode de préparation.

**Constitution.** — L'éther est de l'oxyde d'éthyle ; il a pour constitution

$C^2H^5.O.C^2H^5$. On peut l'obtenir en effet en chauffant l'éthylate de soude avec de l'éther iodhydrique qu'on verse goutte à goutte par un tube à entonnoir. L'éther $C^2H^5$-O-$C^2H^5$ distille peu à peu. Il se forme d'après l'équation :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Alcoolate de sodium.}}{C^2H^5 \cdot O \cdot Na} = NaI + \underset{\text{Éther.}}{C^2H^5 \cdot O \cdot C^2H^5}$$

Ce mode de production établit très nettement sa constitution moléculaire.

**Préparation.** — Généralement dans les laboratoires on prépare l'éther comme nous le faisons ici (fig. 39). On ajoute à froid 7 parties d'alcool or-

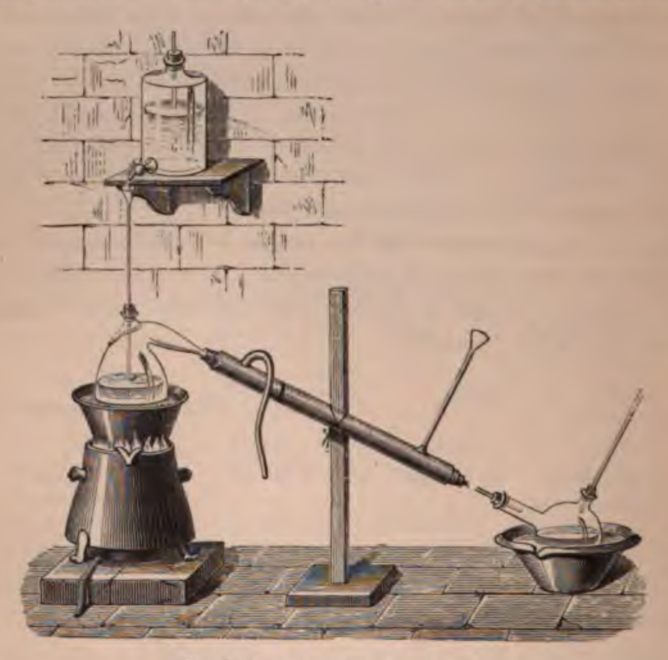


Fig. 39. — Ethérification de l'alcool.

dinaire à 10 parties d'acide sulfurique concentré. On chauffe dans un ballon à 140° et dans ce mélange on laisse tomber goutte à goutte de l'alcool à 95° de façon à maintenir la température à peu près constante. Dans ces conditions l'alcool se transforme entièrement en éther et en eau :

$$\underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^5 \cdot OH} = \underset{\text{Éther.}}{C^2H^5 \cdot O \cdot C^2H^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Chose remarquable, le même acide sulfurique peut éthérifier l'alcool presque indéfiniment.

Le produit brut qui distille contient de l'eau, de l'éther, de l'alcool,

de l'acide sulfureux, etc. On le rectifie en le lavant à l'eau et le redistillant sur le chlorure de calcium et la chaux.

Nous avons déjà dit (p. 141) par quel mécanisme l'acide sulfurique provoque l'éthérification de l'alcool : c'est Williamson qui le premier en a donné la clef. En présence de l'acide sulfurique, l'alcool produit d'abord de l'acide sulfovinique :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5 \cdot O \cdot H} + SO^4H^2 = H^2O + \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4 \begin{smallmatrix} H \\ C^2H^5 \end{smallmatrix}}$$

puis, dans une seconde phase, cet acide sulfovinique se décompose à son tour; sous l'influence d'une nouvelle molécule d'alcool il régénère de l'acide sulfurique et donne l'éther :

$$\underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^4 \cdot H \cdot C^2H^5} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5 \cdot OH} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Éther.}}{C^2H^5 \cdot O \cdot C^2H^5}$$

L'acide sulfurique régénéré peut s'unir alors à une nouvelle molécule d'alcool qu'il éthérifie, et son action se continue ainsi indéfiniment.

Williamson, à qui l'on doit cette théorie, en a donné différentes preuves. Si, prenant de l'acide sulfovinique, on le traite non plus par l'alcool qui lui a donné naissance, mais par un alcool différent, on peut obtenir un oxyde ou éther mixte. Ainsi avec l'alcool méthylique l'on a :

$$\underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^4 \cdot H \cdot C^2H^5} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^3 \cdot OH} = SO^4H^2 + \underset{\text{Oxyde mixte d'éthyle et de méthyle.}}{C^2H^5 \cdot O \cdot CH^3}$$

L'existence des éthers mixtes tels que l'*oxyde d'éthyle et de méthyle*, l'*oxyde d'éthyle et d'amyle*, etc., ne permet pas de douter de la réalité, ni du mécanisme de la double réaction qui donne lieu à l'éther.

**Propriétés de l'éther.** — C'est un liquide mobile, volatil, d'une saveur un peu amère chaude et fraîche à la fois; d'une odeur agréable, suave, caractéristique, pénétrante. Sa densité = 0,734 à 0 degré; elle est de 0,720 à 15°. Il bout à 35°,6. Vers — 31° il cristallise en lames brillantes.

Il se dissout dans dix parties d'eau, il est soluble dans l'alcool en toutes proportions. L'éther ordinaire en contient 1/10 à 1/8 de son volume (éther à 56 degrés B$^{é}$). Il est souvent aussi mélangé à des produits hydrocarbonés. On le purifie en le rectifiant au bain-marie sur de l'huile d'œillette, le lavant à l'eau et le laissant enfin séjourner sur un mélange de chaux vive et de chlorure de calcium fondu. On peut détruire par le sodium métallique les dernières traces d'alcool.

L'éther dissout 1/60$^{e}$ de son volume d'eau. Il dissout un peu le soufre et le phosphore, abondamment le brome, l'iode, les chlorures d'or et de platine, le chlorure mercurique, le chlorure ferrique,... les graisses, les résines, les alcalis organiques, surtout s'il est un peu alcoolique.

La vapeur d'éther possède une densité de 2,565 par rapport à l'air. Elle forme avec l'air un mélange tonnant. Dans ce flacon plein d'oxygène je laisse tomber quelques gouttes d'éther; après agitation, j'approche une allumette : la vapeur détone aussitôt très vivement. Le mélange d'air et de vapeur d'éther a souvent produit des accidents de fabrique ou de laboratoire.

Toutefois l'éther est moins inflammable et moins dangereux que le sulfure de carbone. Dans ce verre j'ai versé de l'éther : j'y plonge par un bout un charbon ardent mais non enflammé, il s'y éteint sans enflammer le liquide. D'autre part, je plonge l'autre bout du charbon encore rouge dans le sulfure de carbone, et j'en enflamme aussitôt la vapeur.

Mis en présence de l'air à la température du rouge naissant, l'éther s'oxyde et donne beaucoup d'aldéhyde :

$$(C^2H^5)^2O \quad + \quad O^2 \quad = \quad 2C^2H^4O \quad + \quad H^2O$$

Il se fait en même temps un peu d'éther et d'acide acétique.

Cette oxydation réussit plus particulièrement en présence du platine. Voici un verre où je place de l'éther, au-dessus duquel je suspens une spirale de platine préalablement portée au rouge. Vous voyez cette spirale rester rouge de feu grâce à la combustion des vapeurs d'éther qu'elle provoque à son contact et qui entretiennent sa chaleur. En même temps une grande quantité d'aldéhyde s'échappe du verre et répand dans l'air son odeur suffocante caractéristique.

Le chlore agit vivement sur l'éther et donne avec lui des produits de substitution successifs. L'éther bichloré $C^4H^8Cl^2O$, l'éther quadrichloré $C^4H^6Cl^4O$ et l'éther perchloré $C^4Cl^{10}O$ dérivent de cette réaction. Ce dernier, fusible à 69 degrés, se dédouble par la chaleur en $C^2Cl^6$ (*chlorure d'éthylène perchloré*) et $C^2Cl^4O$ (*aldéhyde perchloré*).

**Emplois de l'éther.** — Les emplois de l'éther comme dissolvants des divers corps ont été ci-dessus cités. Ses propriétés anesthésiques remarquables ont été reconnues en 1846 par le Dr *Ch. Jackson*.

Il est employé à l'intérieur comme antispasmodique et calmant ; la *liqueur d'Hofmann* est un mélange à parties égales d'éther et d'alcool ; à l'extérieur on s'en sert comme anesthésique et puissant réfrigérant.

Mélangé d'alcool il dissout le fulmicoton. On sait que cette solution est fréquemment employée en médecine sous le nom de *collodion*.

## ÉTHERS HALOÏDES DE L'ALCOOL

Nous ne décrirons ici que l'*éther chlorhydrique* et l'*éther iodhydrique*.

### ÉTHER CHLORHYDRIQUE

$C^2H^5Cl$

On a déjà vu qu'on pouvait l'obtenir en chlorant l'hydrure d'éthyle $C^2H^6$ ou en unissant l'éthylène $C^2H^4$ à HCl à chaud. Nous le préparons ici en saturant d'acide chlorhydrique sec de l'alcool très concentré et soumettant ensuite le mélange à la distillation au bain-marie. Les vapeurs de ce chlorure très volatil sont lavées dans de l'eau qui sépare l'alcool et l'acide chlorhydrique en excès, séchées sur du chlorure de calcium et recueillis ensuite dans un mélange réfrigérant; finalement on rectifie le produit sur de la magnésie.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, neutre, mobile, d'une odeur agréable et pénétrante, d'une saveur sucrée et alliacée. Sa densité est de 0,92 à 0 degré et de 0,874 à +5°. L'eau en dissout un cinquantième de son volume. Il bout à 12°,5.

Sa vapeur brûle avec une flamme verte en donnant de l'acide chlorhydrique.

L'éther chlorhydrique ne précipite pas directement les sels d'argent.

La potasse en solution alcoolique le décompose en donnant de l'oxyde d'éthyle :

$$\underset{\text{Éther chlorhydrique.}}{C^2H^5Cl} + \underset{\text{Alcoolate de K.}}{K \cdot O \cdot C^2H^5} = \underset{\text{Oxyde d'éthyle.}}{C^2H^5 \cdot O \cdot C^2H^5} + KCl$$

L'éther chlorhydrique soumis à l'action du chlore fournit les éthers chlorhydriques chlorés :

$$C^2H^4Cl\ Cl;\quad C^2H^3Cl^2 \cdot Cl;\quad \ldots\ldots\quad C^2Cl^5 \cdot Cl$$

Parmi ces dérivés, les éthers monochlorés et bichlorés ont été employés comme anesthésiques locaux.

L'éther monochlorhydrique $C^2H^5Cl$, en solution dans l'alcool, a été quelquefois essayé dans les affections catarrhales.

### ÉTHER IODHYDRIQUE

$C^2H^5I$

Il fut préparé pour la première fois par Gay-Lussac en 1815. On a vu plus haut qu'on peut l'obtenir directement avec l'éthylène et l'acide iodhydrique (*Berthelot*).

**Préparation.** — J'ai placé (fig. 40) 100 grammes d'iode dans cette allonge B bourrée de morceaux de verre. Elle communique d'une part avec un ballon où j'ai versé d'avance 100 grammes d'alcool et 20 de phosphore amorphe, de l'autre avec un réfrigérant à reflux C. Le ballon sera chauffé tant qu'il y aura de l'iode dans l'allonge. A la fin,

je distillerai en renversant le réfrigérant dans le sens voulu. L'éther qui passera sera lavé avec une liqueur alcaline diluée, déshydraté sur du chlorure de calcium et enfin rectifié.




Fig. 40. — Préparation de l'éther iodhydrique.

**Propriétés.** — C'est un liquide neutre, incolore lorsqu'il est récent, mais se décomposant assez vite, même à la lumière diffuse, qui l'acidifie.

Son odeur est à la fois douce, éthérée et un peu alliacée; sa densité = 1,975. Il bout à 77°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ordinaire. Il jouit des propriétés générales de l'éther chlorhydrique. Les sels d'argent en solution alcoolique le décomposent même à froid.

L'éther iodhydrique a été souvent employé par les chimistes pour substituer l'éthyle à un élément positif, hydrogène ou métal, dans les combinaisons organiques.

Il a été administré comme médicament iodé.

## ÉTHERS A OXACIDES MINÉRAUK

Nous ne décrirons ici que l'*éther nitrique*, nous bornant à ajouter quelques mots seulement sur l'*éther nitreux* et les *éthers sulfuriques*.

### ÉTHER NITRIQUE

$AzO^2 . O . C^2H^5$

L'alcool et l'acide nitrique donnent, en réagissant ensemble, de nombreux dérivés, entre autres de l'éther nitreux $AzO.O.C^2H^5$, des acides : acides glycolique, glyoxylique, oxalique, etc., de l'aldéhyde, de l'acide cyanhydrique, mais de leur réaction réciproque ne résulte pas d'éther nitrique.

Cet éther a été préparé par Millon comme nous allons l'indiquer.

**Préparation.** — On produit ce corps, ainsi que nous le faisons ici, en distillant un mélange de 100 grammes d'alcool concentré, 120 grammes d'acide azotique de densité 1,36 et préalablement bouilli avec 15 grammes de nitrate d'urée par litre, enfin 25 grammes de nitrate d'urée. Quand la moitié de la liqueur a distillé, on ajoute dans le ballon encore autant d'alcool et d'acide nitrique qu'on en avait mis d'abord, mais sans ajouter cette fois de nitrate d'urée, et l'on recommence la même opération à plusieurs reprises. Avec la quantité ci-dessus indiquée de nitrate d'urée on peut préparer un et demi à deux kilos de nitrate d'éthyle. On lave la liqueur distillée avec de l'eau alcaline, on la sèche sur du nitrate de chaux anhydre, et l'on rectifie enfin le produit avec précaution.

**Propriétés.** — C'est un liquide d'odeur douce et agréable. Sa densité est de 1,13. Il bout à 86°. Il ne se dissout pas dans l'eau.

A 140° il détone très-violemment. Une ou deux gouttes au plus versées, dans une fiole surchauffée d'avance, font explosion.

La potasse étendue décompose le nitrate d'éthyle. Elle le dédouble en alcool et nitrate de potasse ; concentrée, elle donne avec lui de l'éther ordinaire $(C^2H^5)^2O$.

L'éther nitrique traité par l'hydrogène naissant produit de l'oxyammoniaque ou hydrosylamine (*W. Lossen*).

$$\underset{\text{Éther nitrique.}}{AzO^2 \cdot O \cdot C^2H^5} + 2H^2 = \underset{\text{Oxyammoniaque.}}{AzH^2 \cdot OH} + C^2H^6O + H^2O$$

Par l'ammoniaque ce même éther donne du nitrate d'éthylamine. Cette réaction a été utilisée dans l'industrie des matières colorantes.

## ÉTHER NITREUX

$AzO-O-C^2H^5$

Cet éther prend naissance lorsqu'on fait agir l'acide nitrique ou nitreux sur l'alcool :

$$C^2H^6O + AzO^2H = C^2H^5 \cdot AzO^2 + H^2O$$

On l'obtient mieux encore en distillant un mélange d'alcool, de chlorure ferreux et d'acide nitrique ordinaire.

C'est un liquide bouillant à 8°, d'une odeur de pomme de reinette, que les alcalis détruisent immédiatement avec formation d'alcool et de nitrites.

## NITRÉTHANE

Si l'on mélange de l'iodure d'éthyle à de l'azotite d'argent, une réaction commence aussitôt ; on la termine au bain-marie. On obtient ainsi, en

vide un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'alcool absolu. Il se sépare bientôt un liquide aqueux et une huile qu'on décante et rectifie. C'est l'éther $SO^4(C^2H^5)^2$ (sulfate neutre d'éthyle).

Il est neutre au papier, d'odeur piquante ; il bout à 208°. On l'a retrouvé dans ce produit secondaire complexe de la fabrication de l'éther ordinaire $(C^2H^5)^2O$, qu'on a désigné sous le nom d'*huile douce de vin.*

## ÉTHERS A ACIDES ORGANIQUES

N'ayant pas décrit encore d'autres acides organiques que l'acide acétique, nous ne parlerons ici que de l'acétate d'éthyle, renvoyant pour les généralités relatives à la formation, à la composition et aux propriétés des éthers viniques, à ce qui a été dit plus haut.

### ÉTHER ACÉTIQUE OU ACÉTATE D'ÉTHYLE

$C^2H^3O^2(C^2H^5)$ ou $C^2H^3O.O.C^2H^5$

L'éther acétique a été découvert, en 1759, par Lauraguais.

**Préparation.** — On place dans une cornue 200 grammes d'acétate de soude fondu, sur lesquels on verse un mélange, fait d'avance et refroidi, de 120 grammes d'alcool à 95° et de 300 d'acide sulfurique concentré. On distille, puis on agite le *distillatum* avec une solution concentrée de chlorure de calcium qui enlève l'alcool ayant pu échapper à l'éthérification. On décante la couche supérieure, on la laisse séjourner sur de la chaux en poudre, puis sur du chlorure de calcium fondu, enfin on rectifie après décantation.

**Propriétés.** — C'est un liquide mobile, d'une odeur très-agréable, bouillant à 74°, soluble dans onze fois son poids d'eau. Sa densité est de 0,9 à 0 degré. Il se dissout dans l'alcool et l'éther. La potasse le dédouble en acétate et alcool.

On s'est servi de cet éther en frictions excitantes dans le traitement des névralgies et des rhumatismes. En inhalations, il calme l'irritation des voies aériennes et diminue les sécrétions bronchiques.

## DOUZIÈME LEÇON

DÉRIVÉS DE L'ALCOOL PAR OXYDATION. — ALDÉHYDE ; CHLORAL. ACIDE ACÉTIQUE ; ACÉTATES

Tandis que l'*éthane* ou hydrure d'éthyle $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ ne peut être que difficilement oxydé, et que pour l'enrichir d'un atome d'oxygène qui le transforme en alcool $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2.OH \end{matrix}$, il faut employer les procédés indirects de la substitution, au contraire l'alcool une fois formé s'oxyde avec facilité et, chose remarquable, cette partie de sa molécule $CH^2.OH$ où s'est introduit l'oxygène, devient facilement accessible à l'action du même métalloïde. De cette oxydation de l'alcool résultent deux dérivés fort remarquables : l'*aldéhyde* et l'*acide acétique*.

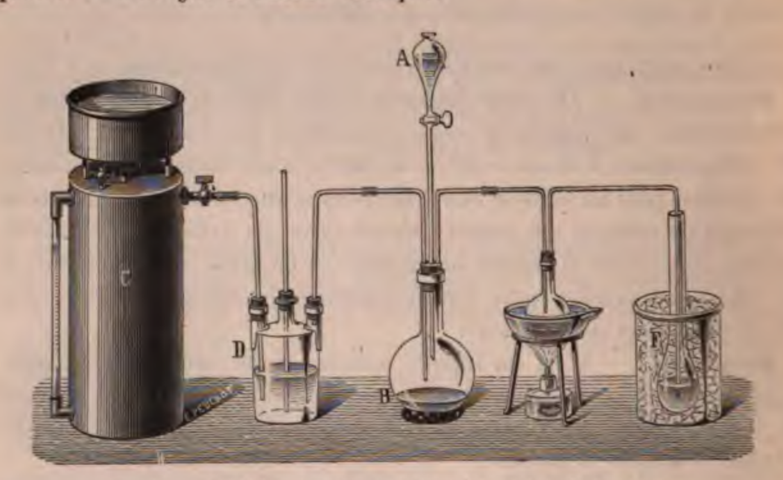



Fig. 41. — Oxydation de l'alcool par l'oxygène et le noir de platine.

Dans ce ballon B (fig. 41), où circule un courant lent mais continu d'oxygène, j'ai placé une petite quantité de *noir de platine*, et je fais sur lui tomber lentement, goutte à goutte, par un tube à robinet effilé A. de l'alcool concentré dont les vapeurs se mélangent à l'oxygène ambiant. Sous l'influence du platine l'oxydation des vapeurs d'alcool se produit, le noir s'échauffe sensiblement et le courant d'oxygène entraîne avec lui les produits de cette combustion ménagée. Les gaz produits viennent barboter d'abord dans un petit ballon au bain-marie, ensuite dans un matras placé dans de la glace et contenant de l'éther.

Examinons la liqueur du ballon qui chauffe dans l'eau tiède. Là, se

nt condensés tous les produits de la combustion de l'alcool qui bouillent ı-dessus de 30 à 40°; ceux qui sont plus volatils sont allés se dissoudre ns le matras refroidi. L'eau du ballon placé au bain-marie est *acide;* le sent le vinaigre; un examen plus complet montre qu'elle contient l'acide acétique. L'éther du matras placé dans la glace a dissous une bstance d'odeur suffocante, que je puis séparer à l'état de cristaux, us forme de combinaison ammoniacale, en faisant circuler un coumt de gaz ammoniac dans cet éther. Cette seconde substance, plus latile que l'acide acétique, dénuée de réaction acide, qui réduit le itrate d'argent et peut s'unir au gaz $AzH^3$, c'est l'*aldéhyde*.

Ces deux dérivés, *acide acétique* et *aldéhyde*, sont en rapports fort mples avec l'alcool dont ils proviennent par oxydation. Les équations ivantes indiquent ces rapports et la formule de ces deux nouveaux orps :

1°
$$\underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{matrix}} + O = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ O = C - H \end{matrix}}$$

t

2°
$$\underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{matrix}} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ O = C - OH \end{matrix}}$$

L'*aldéhyde* $C^2H^4O$ et l'*acide acétique* $C^2H^4O^2$, tels sont par conséquent es deux produits d'oxydation directe de l'alcool.

Dans cette oxydation de l'alcool d'où résultent l'*aldéhyde* et l'*acide cétique*, l'oxygène se porte sur le même groupe alcoolique $CH^2.OH$, ar si l'on électrolyse un acétate, on obtient le diméthyle $CH^3\text{-}CH^3$, ou ydrure d'éthyle, formé d'après l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ O = C - ONa \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ NaO - C = O \end{matrix} + 2HOH = \underset{\substack{\text{Diméthyle} \\ \textit{Pôle positif.}}}{CH^3 - CH^3} + 2CO\begin{matrix} ONa \\ OH \end{matrix} + \underset{\textit{Pôle négatif}}{H^2}$$

Nous allons étudier successivement ces deux dérivés importants de alcool : l'aldéhyde et l'acide acétique.

## ALDÉHYDE

$C^2H^4O$

(*Aldéhyde ordinaire, acétaldéhyde, éthylal, hydrure d'acétyle.*)

Ce corps fut découvert en 1821, par Dœbereiner, en soumettant les apeurs d'alcool mêlé d'air au noir de platine. Mais c'est Liebig qui, en 835, l'étudia définitivement, le rapprocha, comme analogue de fonction,

de l'aldéhyde benzoïque, lui donna son nom (*alcool dehydrogenatum*, d'où par élision *aldéhyde*) et créa la classe des aldéhydes.

L'aldéhyde a été retrouvé dans les vins, dans les produits d'oxydation des substances animales (*albumine, caséine, etc.*). Il peut se former par la destruction de l'alcool au rouge :

$$C^2H^6O = H^2 + C^2H^4O$$

et dans beaucoup d'autres réactions.

**Préparation.** — Voici l'un des meilleurs procédés pour l'obtenir. Il est dû à Stäedeler.

Dans cette grande cornue A (fig. 42), placée d'abord dans de la glace, j'ai introduit 150 grammes de bichromate de potasse en morceaux

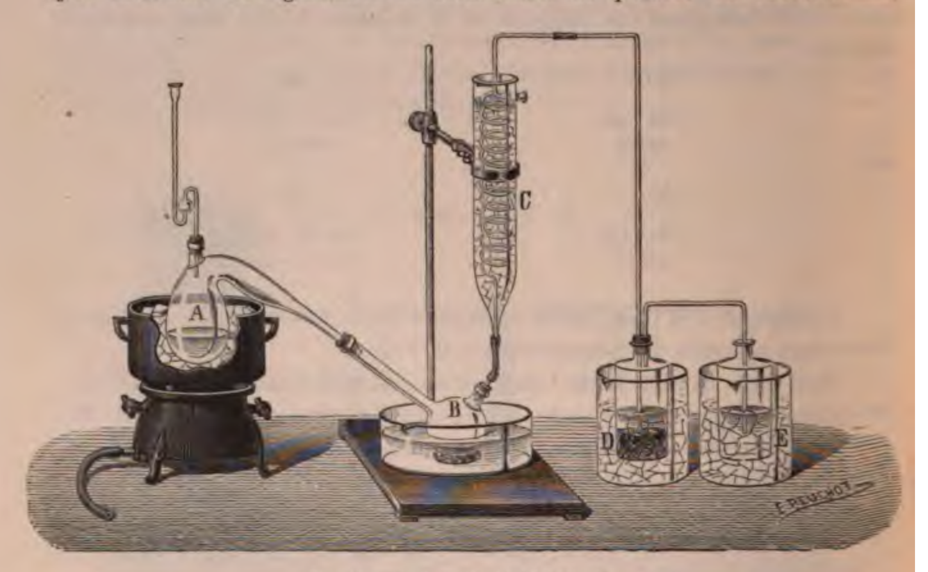



Fig. 42. — Préparation de l'aldéhyde.

gros comme des noisettes, sur lesquels je fais écouler peu à peu un mélange refroidi de 150 grammes d'alcool, 600 d'eau et 200 d'acide sulfurique. Je laisse la glace fondre extérieurement grâce à la réaction qui s'établit d'abord très-vivement, et que je modère, par de la glace nouvelle, puis je chauffe un peu. Les produits distillés se rendent dans un matras B susceptible d'être réchauffé à un moment donné par affusion d'eau chaude. Il est surmonté d'un serpentin C que traversent les vapeurs qui distillent. Elles se rendent ensuite dans un flacon vide D placé dans de la glace, et de là dans un flacon plein d'éther où l'on peut faire circuler, lorsqu'il est nécessaire, un courant d'ammoniaque sèche qu'amène un tube fort large. Dès que l'oxydation de l'alcool commence

sous l'influence du bichromate et de l'acide sulfurique, l'aldéhyde formé se rend avec beaucoup d'autres produits (acétal, éther acétique, acide acétique, alcool entraîné, gaz carbonique, etc.) dans le premier récipient B qui recueille les impuretés, tandis que les parties les plus volatiles passent dans le flacon vide et s'y condensent grâce à la réfrigération; les vapeurs non condensées se dissolvent dans le dernier flacon et, s'unissant à l'ammoniaque, y déposent de l'aldéhydate $C^2H^4O\text{-}AzH^3$. Les gaz s'échappent à l'extrémité de l'appareil.

Pour purifier l'aldéhyde, on mélange le produit condensé dans le flacon D primitivement vide et placé dans le mélange de glace et de sel avec l'éther ammoniacal du flacon E suivant; on refroidit fortement et l'on sature le tout par un courant d'ammoniaque gazeuse; l'aldéhydate d'ammoniaque cristallise bientôt. On sépare cette combinaison, on la prive d'éther en la séchant à l'air, et on la décompose par de l'acide sulfurique étendu. La séparation de l'aldéhyde de son aldéhydate est fort délicate. Pour réussir, on dissout 15 grammes d'aldéhydate dans 15 grammes d'eau bien refroidie, on verse dans cette solution un mélange préalablement fait de 22 grammes d'acide sulfurique ($SO^4H^2$) dans 30 grammes d'eau, puis on réchauffe lentement ce mélange au bain-marie. Une légère ébullition s'établit; l'aldéhyde distille, on le sèche en obligeant ses vapeurs à traverser un tube à chlorure de calcium, et on condense enfin le produit dans la glace et le sel.

**Propriétés.** — L'aldéhyde forme un liquide incolore, mobile, d'une odeur suffocante, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Sa densité = 0,805 à 0 degré. — Il bout à 21°.

Deux caractères dominent l'histoire de l'aldéhyde : 1° sa constitution et ses propriétés remarquables de composé incomplet qu'indique sa tendance à s'unir directement à beaucoup de corps simples : *hydrogène*, *oxygène*, *soufre*, etc. ; 2° sa facile polymérisation, elle-même conséquence de cet état non saturé que révèlent toutes les propriétés de l'aldéhyde et son rapport avec l'alcool, dont il diffère par perte de $H^2$.

Aussi au contact de l'hydrogène naissant, l'aldéhyde donne de l'alcool (*Wurtz*) :

$$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O$$

A la température ambiante, l'oxygène s'unit à l'aldéhyde pour donner de l'acide acétique :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ O = C - H \end{array} + O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ O = C - OH \end{array}$$

Le chlore forme au contraire, avec l'aldéhyde, des composés de substitution. Ainsi prend naissance le chlorure d'acétyle (*Wurtz*) :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ H-C=O\end{array}} + Cl^2 = \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ Cl\cdot C=O\end{array}} + HCl$$

Ce chlorure peut subir à son tour des substitutions successives dans lesquelles 1, 2, 3 atomes d'hydrogène seront remplacés par Cl.

Tous ces dérivés ont cette commune propriété que, traités par l'eau, ils donnent de l'acide acétique ou des acides acétiques chlorés :

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle chloré.}}{\begin{array}{c}CH^2Cl\\ |\\ CO\cdot Cl\end{array}} + H^2O = \underset{\text{Acide chloracétique.}}{\begin{array}{c}CH^2Cl\\ |\\ CO\cdot OH\end{array}} + HCl$$

En même temps que le chlorure d'acétyle, le chlore en agissant sur l'aldéhyde donne une série d'aldéhydes chlorés tels que :

$$\underset{\text{Aldéhyde monochloré.}}{\begin{array}{c}CH^2Cl\\ |\\ H-C=O\end{array}} \quad \text{ou} \quad \underset{\text{Aldéhyde trichloré.}}{\begin{array}{c}CCl^3\\ |\\ H-C=O\end{array}}$$

composés inaptes au contact de l'eau à se prêter à la double décomposition que subissent les précédents, mais pouvant s'oxyder et donner les acides acétiques chlorés correspondants :

$$\underset{\text{Aldéhyde chloré.}}{\begin{array}{c}CH^2Cl\\ |\\ COH\end{array}} + O = \underset{\text{Acide chloracétique.}}{\begin{array}{c}CH^2Cl\\ |\\ CO^2H\end{array}}$$

Ces dérivés sont donc bien de véritables *aldéhydes chlorés*, isomères des composés ci-dessus.

Le potassium et le sodium s'unissent directement à l'aldéhyde dont ils chassent un atome d'hydrogène qu'ils viennent remplacer. On connaît l'aldéhyde potassique $C^2H^3KO$ cristallisé.

L'aldéhyde s'unit directement à quelques acides. On connaît le cyanhydrate d'aldéhyde :

$$C^2H^4O\cdot CAzH$$ (*Max. Simpson et A. Gautier*)

et le chlorhydrate :

$$C^2H^4O\cdot HCl$$ (*Hanriot*).

Mais le plus souvent cette union de l'aldéhyde aux acides a lieu avec élimination des éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{H^2S} = \underset{\text{Aldéhyde sulfuré.}}{C^2H^4S} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

ou bien :

$$C^2H^4O + 2C^2H^4O^2 = HC\begin{matrix}CH^3 \\ | \\ \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagup O \cdot C^2H^3O \\ \diagdown O \cdot C^2H^3O \end{matrix} + H^2O$$

Aldéhyde. Acide acétique. Aldéhyde diacétique. Eau.

A cet égard, l'aldéhyde se comporte donc comme l'anhydride d'un glycol spécial, le glycol éthylidénique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \lessdot O \end{matrix}$$

Glycol éthylidénique. Aldéhyde.

De fait, il est remarquable que l'aldéhyde, en se mélangeant à l'eau, s'échauffe pour former, sans aucun doute, l'hydrate $C^2H^6O^2$ correspondant au glycol éthylidénique. On connaît une combinaison d'aldéhyde et d'alcool absolu qui correspond à cet hydrate.

L'aldéhyde s'unit à l'ammoniaque $AzH^3$ pour donner un corps cristallisé en rhomboèdres qui répond à la formule et à la constitution :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ O = C - AzH^4 \end{matrix}$$

sel assez stable qui, lorsqu'on le chauffe, se décompose en donnant des bases oxygénées fort intéressantes, les *aldéhydines* :

$$4(C^2H^4O \cdot AzH^3) = C^8H^{13}AzO + 3H^2O + 3AzH^3$$

Oxytétraldine.

et

$$C^8H^{13}AzO = H^2O + C^8H^{11}Az$$

Oxytétraldine. Aldéhydine isomère de la collidine.

L'aldéhyde s'unit aux bisulfites alcalins. Cette propriété est générale, elle s'applique à tous les aldéhydes et à beaucoup d'acétones (*Bertagnini*). La combinaison de l'aldéhyde ordinaire au bisulfite de soude a pour constitution, suivant *Erlenmeyer* :

$$C^2H^3O \cdot SO^3NaH \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ SO^2 \cdot ONa \end{matrix}$$

L'aldéhyde s'unit directement à l'alcool absolu et donne ainsi l'acétal :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + 2C^2H^5 \cdot OH = H - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} \begin{matrix} \diagup O \cdot C^2H^5 \\ \diagdown O \cdot C^2H^5 \end{matrix} + H^2O$$

Aldéhyde. Alcool. Acétal.

L'acétal est un liquide bouillant à 104°, que l'acide acétique trans-

forme, à 200°, en aldéhyde et éther acétique. Il constitue le dérivé diéthylique du glycol éthylidénique

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ HC \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \end{array}$$

**Isomères et polymères.** — L'aldéhyde ordinaire s'unit à lui-même et aux autres aldéhydes pour donner divers produits qui se forment avec ou sans élimination d'eau.

En s'unissant trois fois à lui-même, l'aldéhyde donne d'une part le *paraldéhyde* $C^6H^{12}O^3$, composé soluble dans l'eau, qui fond à 10 degrés et bout à 125°; d'autre part, il produit le *métaldéhyde* $C^6H^{12}O^3$, corps cristallisé sublimable sans fondre à 120°.

Le paraldéhyde et le métaldéhyde peuvent se détripler et régénérer l'aldéhyde primitif.

Deux molécules d'aldéhyde peuvent aussi se contracter en une seule avec élimination d'une molécule d'eau, par exemple, si on le chauffe à 100° avec certaines solutions salines (*Kékulé*) :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{2C^2H^4O} = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde crotonique.}}{C^4H^6O}$$

Abandonné en présence d'acide chlorhydrique en solution aqueuse froide et concentré, l'aldéhyde se double en modifiant sa constitution intime, et sans rien perdre de sa substance, pour donner l'aldol (*Wurtz*) :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{2C^2H^4O} = \underset{\text{Aldol.}}{C^4H^8O^2}$$

Ce nouveau corps est lui-même un aldéhyde corrrespondant à un acide oxybutyrique :

$$\begin{array}{cc} CH^3 & CH^3 \\ | & | \\ CH \cdot OH & CH\ OH \\ | & | \\ CH^2 & CH^2 \\ | & | \\ H-C-O & OH-C=O \\ \text{Aldol.} & \text{Acide oxybutyrique.} \end{array}$$

L'aldol se transforme rapidement en un isomère cristallisé, le paraldol.

**Usages.** — L'aldéhyde a été employé directement en inhalations comme anesthésique, mais les phénomènes de suffocation qu'il provoque, quoique disparaissant peu à peu quand on en fait usage, l'ont fait bientôt rejeter; au contraire, le *paraldéhyde* jouit de propriétés anesthésiques et hypnotiques remarquables, sans avoir les inconvénients de l'aldéhyde. A la dose de 2 à 6 grammes, il procure le sommeil. Il ne fait pas disparaître la douleur, mais bien la surexci-

tation due à la fatigue du cerveau, à la manie, à la folie. Il est bien supporté par l'estomac. On ne connaît pas les propriétés physiologiques du métaldéhyde et du paraldol.

L'aldéhyde et l'aldéhydate d'ammoniaque sont employés pour argenter le verre, et particulièrement les miroirs de télescope. Pour cela on précipite le nitrate d'argent par un peu de soude, et sans enlever l'excès de cette base, on ajoute juste assez d'ammoniaque pour dissoudre l'argent. On étend fortement cette liqueur, on la place dans des ballons à argenter et l'on porte à la température de 60 à 80°. La réaction commencée, on enlève le feu, et le verre, si l'on a eu le soin au préalable de le bien décaper à l'acide nitrique et à l'eau, se recouvre d'une belle couche d'argent.

## CHLORAL OU ALDÉHYDE TRICHLORÉ

$$C^2Cl^3OH \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ H-C=O \end{matrix}$$

Le chloral est l'aldéhyde trichloré. Il a été entrevu par Liebig dès 1832, mais en réalité c'est Dumas qui le premier l'a obtenu à l'état défini, l'a analysé et l'a fait connaître. Ses propriétés anesthésiques ont été découvertes par Liebreich.

Ce corps se produit dans l'action du chlore sur l'aldéhyde, sur l'alcool, ou sur les hydrates de carbone.

**Préparation.** — Je place dans ce ballon de l'alcool absolu bien refroidi par de la glace, et j'y fais arriver un courant de chlore sec et rapide. Je n'enlève la glace que lorsque l'absorption du gaz se ralentit, et j'assure enfin l'action complète du gaz chlore en le faisant, à la fin de l'opération, passer dans la matière maintenue à 100° au bain-marie. Quand le chlore ne sera plus absorbé (et il s'absorbe fort longtemps), je traiterai le produit par de l'acide sulfurique concentré qui détruira toutes les substances autres que le chloral, je rectifierai sur cet acide, et enfin je distillerai le chloral sur de la chaux vive en poudre.

**Propriétés.** — Le chloral ainsi obtenu est un liquide incolore, caustique, d'une densité de 1,518, d'odeur irritante, excitant les yeux, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; bouillant à 94°.

Ses solutions ne précipitent pas les sels d'argent.

Il s'unit à l'eau directement pour former l'hydrate $C^2Cl^3HO,H^2O$. Cet hydrate cristallise en beaux prismes rhomboïdaux, fort solubles dans l'eau, fusibles à 50°, très employés en médecine, distillant à 99°. Il s'unit aux alcools pour donner des alcoolates. (*Personne.*)

Sous l'influence des acides, le chloral se transforme en un polymère insoluble dans l'eau, le *chloral insoluble* qui, par distillation à 180°, régénère le chloral.

Oxydé par l'acide nitrique, le chloral donne l'acide trichloracétique :

$$C^2HCl^3O + O = C^2HCl^3O^2$$

Sous l'influence des hydrates et carbonates alcalins, le chloral se transforme en chloroforme et formiate :

$$\underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O} + KHO = \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + \underset{\text{Formiate de K.}}{CHKO^2}$$

Le chloral s'unit à l'ammoniaque, à l'acide cyanhydrique, etc. Il réduit le nitrate d'argent comme le fait l'aldéhyde.

**Usages. Caractères de pureté et dosage.** — Le chloral est employé en médecine à la dose de 1 à 4 grammes, comme anesthésique et succédané de l'opium. (*Liebreich.*)

Il paraît agir sur l'économie d'une façon différente du chloroforme. Il se retrouve à peu près entièrement dans les urines, en même temps qu'un peu de formiate, mais Personne paraît, à la suite de son emploi, avoir constaté l'existence du chloroforme dans le sang. Le chloral est aussi un antiputride et un antifermentescible puissant. Il conserve bien les pièces anatomiques et peut servir fort utilement au lavage et à la désinfection des plaies.

Les caractères d'un bon *chloral hydraté* sont les suivants :

Il doit être blanc, onctueux, aromatique, fusible entre les doigts, neutre ou à peu près aux papiers. Il doit se dissoudre entièrement dans l'eau distillée et ne pas précipiter le nitrate d'argent.

Il ne doit pas noircir à 120° par l'acide sulfurique.

Le dosage du chloral se fait aisément. On prend un poids connu de son hydrate que l'on fait bouillir avec de la soude titrée. Le chloral se transforme ainsi en chloroforme qui se dégage, et en formiate. On reprend le titre de la liqueur sodique. La différence des deux titres indique la quantité d'acide formique produit et, par conséquent, celle du chloral qui lui correspond.

## ACIDE ACÉTIQUE

$$C^2H^4O^2 \text{ ou } \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

**Historique.** — L'acide acétique est le plus anciennement connu et le plus important des acides organiques. C'est lui qui est le principe acide du vin aigri ou vinaigre que les Romains appelaient *acetum*, et dont le nom est devenu le nom générique de tous les acides.

Dès le huitième siècle le médecin arabe Geber était parvenu à distiller le vinaigre et avait obtenu un acide acétique aqueux. A cette époque, bien

avant que de savoir quel rapport existait entre le vinaigre et le *verdet*, on fabriquait ce dernier par la méthode encore usitée dans le midi de la France, qui consiste à tasser dans des cuves de bois des plaques de cuivre recouvertes de moût de raisin. Ce verdet, que les anciens utilisaient comme teinture et médicament, Basile Valentin, savant alchimiste qui vivait au quinzième siècle, eut la pensée de le distiller. Il obtint ainsi le *vinaigre radical* ou *vinaigre de Vénus*. C'était un acide acétique très concentré, mais encore impur. C'est Stahl qui le premier obtint, en 1702, l'acide acétique pur en distillant un acétate avec de l'acide sulfurique. Lavoisier montra les rapports de cet acide avec l'alcool dont il dérive par oxydation; enfin Fourcroy et Vauquelin reconnurent que l'acide qu'on obtient en distillant le bois, ou acide pyroligneux, est identique avec l'acide du vinaigre.

**Formation.** — L'acide acétique, nous l'avons déjà dit (p. 153), est un produit de l'oxydation régulière de l'alcool et de l'aldéhyde. Il prend aussi naissance par la distillation sèche du sucre, du bois, des gommes: dans l'action de la potasse fondante sur les acides tartrique, malique, citrique; dans beaucoup de fermentations. Ses sels et ses éthers se rencontrent dans la sève de quelques végétaux.

On peut l'obtenir régulièrement en partant du formène (*Vanklyn*) :

$$\underset{\text{Formène potassé.}}{CH^3K} + CO^2 = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3KO^2}$$

ou par l'oxydation de l'acétylène en présence de l'eau :

$$C^2H^2 + O + H^2O = C^2H^4O^2$$

L'acide acétique résulte aussi de la transformation du cyanure de méthyle par la potasse et l'eau (*Dumas, Malaguti* et *Leblanc*) :

$$\underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{CH^3-C\equiv Az} + KHO + H^2O = \underset{\text{Acétate de K.}}{CH^3\cdot CO^2K} + AzH^3$$

**Préparation.** — Généralement, pour obtenir l'*acide acétique* ou *acide pyroligneux* on s'adresse à la distillation du bois. C'est l'ingénieur français Philippe Lebon qui eut l'idée, en 1785, de recueillir à la fois l'acide, le goudron et les gaz qui se forment durant la carbonisation du bois. Cette industrie a été depuis très perfectionnée.

Le bois est introduit à l'état de bûches dans des cylindres ou des cornues de tôle ou de fonte A que l'on porte extérieurement au rouge sombre (fig. 43). Les vapeurs qui distillent passent à travers un ensemble de tuyaux B, B, B, autour desquels circule un courant d'eau continu. Les produits liquéfiables s'y condensent et sont recueillis séparément pour être rectifiés; les gaz sont conduits sous la cornue distillatoire

pour y brûler et entretenir la distillation. Un stère de bois de sapin donne ainsi 220 kilos environ de charbon et 5 hectolitres d'eaux chargées de goudron, d'acide et d'alcool de bois, marquant 5° à l'aréomètre.

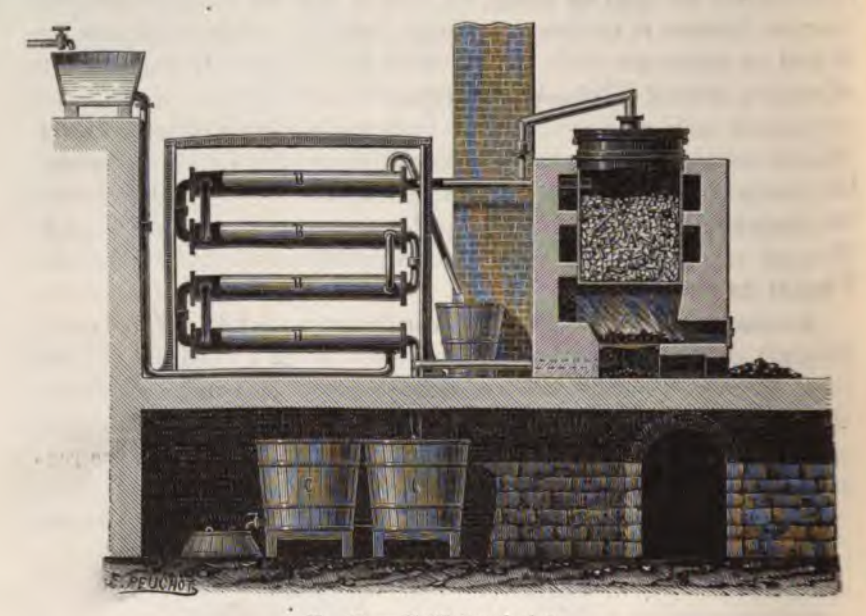



Fig. 45. — Distillation du bois.

100 parties de bois donnent, suivant la nature du bois distillé :

| | |
|---|---|
| Charbon. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 28 à 30 |
| Eau avec acide et esprit de bois. . . . . . . . . | 28 à 30 |
| Goudrons, créosote, etc. . . . . . . . . . . . . | 7 à 10 |
| Acide carbonique, oxyde de carbone, hydrogènes protocarboné et bicarboné, eau non condensée. . | 37 à 30 |
| Total. . . . . . . | 100 |

La partie aqueuse qui a distillé est acide et brunâtre. Après avoir été séparée du goudron, elle est saturée de craie et de chaux éteinte. La solution d'acétate de chaux impur qui en résulte est concentrée à 15° B$^{é}$, puis mélangée de sulfate de soude. On sépare par le filtre le sulfate de chaux qui se forme, on évapore l'acétate de soude et on le torréfie avec précaution vers 300° pour détruire ou volatiliser le reste du goudron et des huiles. L'acétate fondu est ensuite repris par l'eau bouillante et mis à cristalliser. On le distille enfin avec un acide minéral pour obtenir l'*acide acétique purifié*.

On obtient l'acide acétique à l'état de concentration absolue ou

d'*acide acétique cristallisable* en traitant l'*acétate de soude fondu* par l'acide sulfurique monohydraté. L'acide qui distille ainsi cristallise dans la glace, ses cristaux peuvent être séparés de leurs eaux mères.

L'on obtient souvent aussi l'acide acétique en partant des liqueurs alcooliques telles que le vin, la bière, etc., après qu'exposées à l'air elles ont subi l'acétification. Tout le monde sait que le vin conservé en tonneaux ouverts finit par s'aigrir, et l'on peut constater que cette altération est suivie de la disparition complète de l'alcool. L'acétification est en effet due à ce que cet alcool s'est oxydé sous l'influence d'un organisme inférieur étudié par Pasteur, qui l'a nommé *mycoderma aceti*. Ses colonies étaient connues depuis longtemps sous le nom de *mère du vinaigre*. Ce sont ces membranes d'aspect mucilagineux que l'on trouve dans les tonneaux où le vin s'est aigri, et qui sont formées des myriades d'articles de ce petit organisme.



Fig. 14.
Ferment de l'ascescence.
(*Mycoderma aceti*, d'après M. Pasteur).

Chacun de ces articles est en général étranglé vers son milieu. Il a un diamètre de 1,5 μ environ [1] et une longueur de 3 μ. Le ferment acétique se reproduit par scissiparité. Il se développe aisément dans les liqueurs vineuses acidulées au préalable d'un peu d'acide acétique. (*Pasteur :* LE VIN, p. 16.)

En vivant dans les liqueurs alcooliques exposées à l'air, le *mycoderma aceti* passe à ces liqueurs l'oxygène qu'il emprunte au milieu ambiant, et transforme ainsi peu à peu leur alcool en acide acétique [2] :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O^2 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + H^2O$$

Pour la préparation industrielle du vinaigre en partant des liqueurs alcooliques fermentées, il s'agit d'utiliser le mieux possible l'action du *mycoderme*. Dans le *procédé d'Orléans*, on place dans des tonneaux ouverts des vins contenant 10 pour 100 d'alcool environ, préalablement acidulés d'un peu de vin aigri provenant d'une préparation antérieure. Celui-ci apporte le ferment et rend le milieu *acide*, par conséquent propre au développement du mycoderme. On soutire de temps en temps la liqueur acide qui se forme, en ayant soin de ne pas rompre le voile de mycoderme, et on la remplace par du vin nouveau.

En Allemagne, on laisse couler lentement la bière ou le vin à acidi-

(1) Le μ vaut un millième de millimètre.

(2) Un autre mycoderme, qu'on retrouve souvent dans le vin, le *mycoderma vini*, oxyde les vins en changeant l'alcool en eau et acide carbonique, sans donner jamais d'acide acétique.

fier, dans des tonneaux remplis de copeaux de bois déjà ensemencés de mycoderme et traversés de bas en haut par un léger courant d'air. A la température de 30° et grâce à cette grande division de la liqueur, celle-ci s'oxyde avec assez de rapidité. (*Procédé Schützenbach.*)

Ces deux procédés donnent des vinaigres doués de qualités spéciales. On en peut retirer l'acide acétique, par la méthode exposée plus haut à propos de l'extraction de l'acide pyroligneux des liqueurs provenant de la distillation du bois.

**Propriétés.** — L'acide acétique pur est un liquide cristallisant à la température de + 17° en une masse formée de lamelles cristallines blanches. A l'état liquide il est incolore, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Sa densité est de 1,0635 à 15°. Il bout à 118°.

Mélangé à l'eau, il se contracte, et la contraction maximum a lieu pour des quantités relatives correspondant à l'hydrate $C^2H^4O^2+H^2O$.

Vers le rouge sombre, l'acide acétique donne en se décomposant du *formène*, de l'*acétone* et de l'*acide carbonique*. Sous l'influence des agents oxydants les acétates peuvent se transformer en oxalates.

Le chlore, en agissant par substitution sur l'acide acétique, produit les *acides acétiques chlorés*.

**Acides chloracétiques.** — L'action du chlore sur l'acide acétique concentré additionné d'un peu d'iode permet d'obtenir plus aisément les acides acétiques mono et bichlorés.

L'*acide acétique monochloré* $C^2H^3ClO^2$, fusible à 62°, bouillant à 187 degrés, déliquescent, donne, lorsqu'on le traite par la potasse, l'acide glycolique ou oxyacétique $C^2H^4O^3$ :

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^2H^3ClO^2} + 2KHO = \underset{\text{Glycolate de K.}}{C^2H^2(OH)O^2K} + KCl + H^2O$$

L'*acide acétique bichloré* $C^2H^2Cl^2O^2$ cristallise au-dessous de 0° et bout à 191°.

L'*acide acétique trichloré* $C^2HCl^3O^2$ se prépare en oxydant le chloral par l'acide azotique (*Dumas*) :

$$\underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O} + O = \underset{\text{Acide trichloracétique.}}{C^2HCl^3O^2}$$

Ses cristaux déliquescents fondent à 52° et bouillent vers 200°.

La potasse les dédouble en chloroforme et acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide trichloracétique.}}{C^2HCl^3O^2} = CO^2 + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3}$$

**Acétates.** — L'acide acétique est monobasique. Ses sels neutres répondent donc à la formule générale $C^2H^3R'O^2$. Il est volatil, aussi tous

s sels sont-ils solubles, à l'exception de celui de protoxyde de mercure, qui l'est fort peu.

Les acétates se reconnaissent : 1° à leur propriété, lorsqu'on les met en résence d'un peu d'alcool mélangé d'acide sulfurique et que l'on chauffe, e dégager de l'éther acétique ou l'odeur caractéristique de cet éther ; ° à ce qu'ils colorent en rouge les sels ferriques, réaction qui leur est ommune, il est vrai, avec beaucoup d'autres acides organiques; 3° à e qu'ils donnent, lorsqu'on les chauffe *avec de la potasse sèche*, un el qui, mélangé de son poids d'acide arsénieux, dégage l'odeur alliacée aractéristique du cacodyle.

Voici quelques renseignements sur les acétates les plus usuels.

L'*acétate d'ammoniaque* $C^2H^3(AzH^4)O^2$ est un sel blanc, déliquescent, ui s'obtenait autrefois en saturant l'acide acétique par le produit queux alcalin de la distillation des os et qui portait le nom d'esprit u d'eau de *Mindererus*.

On peut obtenir l'acétate d'ammoniaque en distillant un mélange de 0 parties de sel ammoniac et 90 d'acétate de soude.

Chauffé fortement, l'acétate d'ammoniaque se décompose en perdant e l'eau et donnant l'acétamide :

$$\underset{\text{Acétate de AzH}^4.}{C^2H^3(AzH^4)O^2} = \underset{\text{Acétamide.}}{C^2H^3O(AzH^2)} + H^2O$$

L'acétate d'ammoniaque est administré comme diurétique, diaphoréique et antispasmodique.

L'ancien esprit de Mindererus était un médicament très actif, méange d'acétates d'ammoniaque et d'acétates de bases pyridiques.

L'*acétate de potasse* $C^2H^3KO^2$ se rencontre dans la sève de plusieurs lantes. C'est un sel assez fusible, déliquescent, cristallisant en lamelles. n l'appelait autrefois *terre foliée de tartre* et on l'obtenait en traiant les cendres de tartre par le vinaigre. Il est très soluble dans l'eau t l'alcool. Il donne avec l'acide acétique un biacétate $C^2H^3KO^2,C^2H^4O^2$ ui se décompose, au-dessus de 200°, en acétate neutre et acide acéique cristallisable. Cette décomposition est utilisée pour obtenir ce ernier acide à l'état de pureté.

L'*acétate de soude* $C^2H^3NaO^2+3H^2O$ est un sel efflorescent en gros rismes rhomboïdaux obliques, de saveur amère et piquante. Il se dissout dans 4 parties d'eau à 6°. Il forme aussi des acétates acides.

La solution aqueuse de ce sel saturée à l'ébullition renferme 0,48 p. 'eau pour 1 p. d'acétate. Elle recristallise lentement et cède durant tout e temps une quantité de chaleur latente de fusion très notable ; aussi 'est-on fondé sur cette propriété pour faire, avec la solution sursaturée e cet acétate, des chaufferettes qui cèdent lentement au milieu ambiant

une quantité de chaleur près de 6 fois plus grande qu'une même masse d'eau, et qui n'offrent pas les dangers des autres systèmes de chauffage.

Lorsqu'on mêle par fusion ce sel avec de l'azotate de potasse (60 parties d'acétate de soude et 100 de salpêtre), on obtient une poudre blanche, fusante, qui a donné lieu à quelques applications. (*H. Violette*.)

A la dose de 2 à 8 grammes, l'acétate de soude est employé en médecine comme fondant et diurétique.

L'*acétate d'alumine* s'obtient en traitant l'acétate de chaux ou de plomb par du sulfate d'alumine puis filtrant. Ce sel est utilisé comme mordant dans la fabrication des toiles peintes. Il jouit aussi de la propriété d'imperméabiliser les draps. Il suffit de les tremper dans sa solution, de les tordre et de les laisser sécher.

L'*acétate neutre de cuivre* $(C^2H^3O^2)^2Cu,H^2O$ (anciens *cristaux de Vénus*), appelé à tort *verdet*, est soluble à chaud dans 5 parties d'eau, un peu soluble dans l'alcool. Ses solutions se dissocient, lorsqu'on les fait bouillir, en acétate basique et acide acétique. L'*acétate neutre de cuivre* s'obtient en traitant l'*acétate basique de cuivre* par du vinaigre.

L'*acétate basique*, appelé aussi *verdet* ou *verdet de Montpellier*, répond à un mélange d'acétates de cuivre *bibasique*, *sesquibasique* et *tribasique hydratés*. Plusieurs de ces sels cristallisent en aiguilles soyeuses bleu tendre. Le verdet se trouve généralement en gros pains comprimés. On le prépare depuis des siècles (Dioscoride et Pline en font déjà mention), en faisant alterner dans des tonneaux défoncés par le haut et percés de trous dans le bas, des lits de bons marcs de raisin frais et de lames de cuivre préalablement trempées dans du vinaigre. Au bout de quelques jours, le marc s'échauffe et son alcool s'acidifie en même temps que s'oxydent les lames de cuivre. L'acide acétique et l'oxyde de cuivre formés s'unissent pour donner un acétate qui s'attache au métal. On le recueille ensuite en raclant les lames avec un couteau. On le met en pains, on le comprime et on le dessèche.

Les acétates de cuivre servent à produire plusieurs couleurs vertes utilisées dans la peinture à l'huile, à préparer le noir sur laine, à fabriquer quelques mordants, à composer le *vert d'eau*, etc., et à faire enfin le *vert de Schweinfurth*. C'est un beau sel double, vert pomme, cristallin, formé d'*acétate* et d'*arsénite de cuivre*. Il répond à la formule complexe $(C^2H^3O^2)^2Cu,3As^2O^4Cu$. Pour l'obtenir on dissout 4 parties d'acide arsénieux dans 50 parties d'eau chaude, on ajoute 5 parties de verdet pulvérisé délayé dans de l'eau tiède, et l'on fait bouillir en ajoutant de temps en temps un peu d'acide acétique. Le précipité vert jaunâtre qui se forme d'abord prend, petit à petit, une belle teinte vert clair et devient cristallin. Le *vert de Schweinfurth*, malheureu-

sement employé dans la fabrication des papiers peints et des fleurs artificielles, est très vénéneux. On a même prétendu que ses émanations étaient dangereuses; mais il est beaucoup plus probable que le danger de son emploi tient aux poussières arsenicales qui peuvent se dégager des tentures et papiers ainsi coloriés.

L'*acétate neutre de plomb* (*sel ou sucre de Saturne*),

$$(C^2H^3O^2)^2Pb,3H^2O,$$

se prépare en dissolvant la litharge dans de l'acide acétique ou bien en faisant circuler à la fois l'air et les vapeurs acétiques dans des chambres où sont disposées d'avance des lames de plomb placées sur des étagères. L'acétate neutre cristallise en aiguilles formées de prismes clinorhombiques légèrement efflorescents. Il est soluble dans 2 parties d'eau froide et dans 8 parties d'alcool ordinaire. Sa saveur est sucrée, puis astringente et métallique.

Il a été employé en médecine comme résolutif, et aussi pour combattre les sueurs nocturnes. C'est un médicament dangereux.

Lorsqu'on verse dans ce sel de l'ammoniaque en excès, il se fait un précipité blanc qui est de l'acétate *sexbasique* de plomb

$$(C^2H^3O^2)Pb\cdot OH,2PbO.$$

L'*acétate tribasique de plomb* $(C^2H^3O^2)^2Pb,2PbO,H^2O$, qui constitue en grande partie l'*extrait de Saturne*, se prépare en faisant digérer à température tiède 1 partie de litharge dans 8 parties d'eau contenant 3 parties d'acétate neutre de plomb. On fait ensuite bouillir jusqu'à ce que la liqueur ait une densité de 30° B$^é$. Cette solution mélangée d'alcool constitue l'*extrait de Saturne*, qu'on emploie beaucoup en médecine comme *résolutif*. Lorsqu'on l'additionne d'eau de fontaine, la liqueur blanchit fortement et constitue alors l'*eau blanche*. Le précipité blanc que l'eau ordinaire donne ainsi avec l'extrait de Saturne est formé d'un mélange de carbonate, sulfate et chlorure de plomb en suspension dans l'excès d'acétate plombique. Tous ces sels de plomb insolubles ou peu solubles se produisent par double décomposition, grâce aux sels calcaires correspondants contenus dans l'eau de fontaine.

Pour préparer l'eau blanche des pharmacies on emploie 10 à 30 gr. d'extrait de Saturne par litre d'eau.

## ANHYDRIDES ACÉTIQUES

Ch. Gerhardt a découvert en 1852 toute une série de corps appartenant à une fonction qui n'avait pas alors d'analogues en chimie organique. Ce sont les *acides anhydres* ou *anhydrides acides*. Ils résultent

tous de deux molécules d'acide unies avec perte d'une molécule d'eau. Ainsi :

$$C^2H^3O . O \boxed{H + HO} . C^2H^3O = C^2H^3O . O . C^2H^3O + H^2O$$

Acide acétique. Acide acétique. Anhydride acétique. Eau.

ou bien :

$$C^2H^3O . \boxed{OH + H} Cl = C^2H^3O . Cl + H^2O$$

Acide acétique. Acide chlorhydrique. Chlorure d'acétyle. Eau.

La caractéristique des acides anhydres est de reproduire réciproquement les acides hydratés en s'unissant aux éléments de l'eau.

**Acide acétique anhydre.** — On obtient l'anhydride acétique en faisant agir le perchlorure ou l'oxychlorure de phosphore sur un acétate alcalin bien sec :

$$6C^2H^3O . ONa + PCl^3O = PO^4Na^3 + 3NaCl + 3 \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} > O$$

Acétate de Na. Oxychlorure de phosphore. Phosphate de soude. Acide acétique anhydre.

Pour réaliser cette réaction, on fait arriver goutte à goutte 1 partie d'oxychlorure sur 3 parties d'acétate de soude sec et pulvérisé. Les deux corps agissent l'un sur l'autre vivement. On chauffe un peu vers la fin. On rectifie sur de l'acétate nouveau.

**Propriétés.** — L'anhydride acétique est un liquide d'une odeur très vive, rappelant à la fois celles de l'acide acétique et de l'aubépine. Sa densité est de 1,097. Il bout à 139°,5. Sa vapeur irrite fortement les yeux.

Il tombe au fond de l'eau : mais peu à peu à froid, immédiatement à chaud, il s'unit avec elle et donne de l'acide acétique hydraté. Avec les alcalis, il forme des acétates et de l'eau. Dissous dans l'éther anhydre, l'anhydride acétique attaque le bioxyde de baryum et donne un anhydride acétique oxygéné $(C^2H^3O)^2O^2$ explosif, sorte d'eau oxygénée où deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux fois le radical acétyle $C^2H^3O$. (*Brodie.*)

## ANHYDRIDE ACÉTOCHLORHYDRIQUE OU CHLORURE D'ACÉTYLE

$C^2H^3O . Cl$

Ce corps peut être considéré comme résultant de l'union de $C^2H^4O^2$ à HCl avec élimination d'une molécule d'eau :

$$C^2H^4O^2 + HCl = H^2O + C^2H^3O . Cl$$

On peut aussi le concevoir comme dérivant de l'acide chlorhydrique par remplacement de H par l'acétyle $C^2H^3O$.

Gerhardt a obtenu le chlorure d'acétyle en faisant agir le perchlorure ou l'oxychlorure de phosphore sur l'acétate de soude :

$$\underset{\text{Acétate sodique.}}{3C^2H^3NaO^2} + PCl^3O = \underset{\text{Anhydride acétochlorhydrique.}}{3C^2H^3O^2Cl} + PO^4Na^3$$

On fait tomber goutte à goutte l'oxychlorure sur de l'acétate de soude sec et pulvérisé, puis on rectifie le produit sur un peu de nouvel acétate de soude bien desséché.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, mobile, fumant à l'air. Sa densité à 0° est de 1,13. Il bout à 55°.

L'eau le décompose aussitôt en acides acétique et chlorhydrique :

$$C^2H^3O \cdot Cl = HCl + C^2H^3O . OH$$

Traité par le zinc-méthyle, il fournit l'acétone :

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2CH^3 \cdot CO \cdot Cl} + \underset{\text{Zinc-méthyle.}}{(CH^3)^2Zn} = \underset{\text{Acétone.}}{2CH^3 \cdot CO \cdot CH^3} + ZnCl^2$$

Les acétates le transforment en acide acétique anhydre :

$$\underset{\text{Acétate de Na.}}{C^2H^3O \cdot ONa} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O \cdot Cl} = \underset{\text{Acide acétique anhydre.}}{C^2H^3O \cdot O \cdot C^2H^3O} + NaCl$$

On peut de même traiter le formiate, le propionate, le butyrate de sodium par le chlorure d'acétyle, et obtenir des anhydrides mixtes tels que :

$$\underset{\text{Anhydride acétoformique.}}{C^2H^3O \cdot O \cdot CHO} \quad \text{ou} \quad \underset{\text{Anhydride acétobutyrique.}}{C^2H^3O \cdot O \cdot C^4H^7O}$$

Tous ces corps jouissent de propriétés analogues aux précédents.

En traitant l'acide acétique anhydre par des anhydrides minéraux, on obtient des anhydrides moitié minéraux, moitié organiques :

$$\underset{\text{Anhydride acétique.}}{(C^2H^3O)^2O} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{Cl^2O} = \underset{\text{Anhydride acétohypochloreux ou acétate de chlore.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^3O \\ Cl\end{matrix} > O\right)}$$

L'anhydride acétohypochloreux a été découvert par M. Schutzenberger.

De même l'on aura par l'action de l'anhydride sulfurique :

$$\underset{\text{Anhydride acétique.}}{(C^2H^3O)^2O} + \underset{\text{Acide sulfurique anhydre.}}{SO^3} = \underset{\text{Anhydride acétosulfurique}}{\begin{matrix}(C^2H^3O)^2 \\ SO^2\end{matrix} > O^2}$$

L'anhydride acétosulfurique est dû à M. Melsens.

# TREIZIÈME LEÇON

## SÉRIE HOMOLOGUE DES ALCOOLS MONATOMIQUES SATURÉS EN $C^nH^{2n+2}O$, ET LEURS PRINCIPAUX ÉTHERS

Nous avons vu (Leçon 9e) comment se caractérise la fonction alcool : comment cette classe importante vient se rattacher à celle des hydrocarbures qui leur donnent naissance, et comment on a classé ces alcools en *primaires*, *secondaires*, *tertiaires*. Nous avons dit aussi ce qu'on entendait par alcools ***saturés*** et ***non saturés***.

Nous avons donné (Leçon 10e) la nomenclature et le tableau des principaux alcools homologues saturés monatomiques.

Prenant enfin pour type l'alcool ordinaire, nous avons montré comment se comporte l'un des principaux corps de cette importante série, l'*alcool éthylique;* nous en avons fait l'histoire ainsi que celle de ses deux dérivés d'oxydation immédiats : l'*aldéhyde* et l'*acide acétique*.

Il nous reste à donner maintenant quelques renseignements particuliers sur les alcools homologues de l'alcool vinique les plus remarquables, alcools qui l'accompagnent souvent dans les produits de la fermentation du glucose ou des sucres ordinaires.

### ALCOOL MÉTHYLIQUE

$CH^4O$

(Syn. : *Esprit de bois*, *Hydrate de méthyle*.)

L'alcool méthylique, découvert en 1812 par Taylor dans les produits de la distillation sèche du bois, a été reconnu et caractérisé comme alcool en 1835 par Dumas et Péligot. M. Maquenne vient de démontrer que l'alcool méthylique en nature peut-être extrait par la distillation, avec la vapeur, d'eau d'un grand nombre de végétaux.

**Préparation.** — Dans la distillation sèche du bois (voir p. 162) on sépare des goudrons les parties aqueuses et on en distille la 10e partie environ. Le produit obtenu est saturé de chaux pour enlever l'acide acétique, distillé de nouveau et rectifié à l'appareil à colonne. Il ne contient plus alors qu'un peu d'acétone, d'éther méthylique et d'hydrocarbures. On chasse ces impuretés en maintenant la liqueur au bain-marie avec deux fois son poids de chlorure de calcium. L'alcool méthylique se combine à ce sel et ne se volatilise pas. Il ne reste plus alors qu'à le séparer en ajoutant de l'eau et rectifiant. On le purifie complètement en le faisant passer à l'état d'éther oxalique qu'on décompose par un mélange de chaux et d'eau.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, mobile, de saveur et d'odeur spiritueuses franches quand il est pur. Sa densité est de 0,814. Il bout à 66°,5. Lorsqu'il brûle, sa flamme bleuâtre est pâle, peu éclairante. Il dissout la plupart des corps solubles dans l'alcool ordinaire.




Fig. 45. — Distillation fractionnée de l'alcool méthylique.
A, liquide à distiller. — B, tube à boules. — C, réfrigérant de Liebig.

Les solutions de potasse ou de soude faites dans cet alcool se colorent à l'air en brun, réaction qui permet d'en reconnaître la présence dans l'alcool de vin.

Les réactifs agissent généralement sur l'alcool méthylique dans le même sens que sur l'alcool vinique.

Voici un ballon rempli d'alcool méthylique chauffé vers 50 ou 55°; j'y fais barboter un courant d'air qui vient traverser ensuite un tube de verre vert plein d'amiante chauffé sur une faible longueur au rouge à peine naissant. Je reçois les produits de la réaction dans un premier flacon vide, puis dans un autre flacon contenant de l'éther ammoniacal. Un acide se condense dans le premier flacon, c'est de l'acide formique; un aldéhyde dans le second, c'est de l'aldéhyde formique $CH^2O^2$ qui ne tardera pas à se polymériser pour donner la *trioxyméthylène*.

Ces deux corps se produisent, comme l'aldéhyde ordinaire et l'acide acétique, par une oxydation régulière exprimée par les deux équations :

1° $CH^4O + O = H^2O + CH^2O$
Alcool méthylique. — Aldéhyde formique.

2° $CH^4O + O^2 = H^2O + CH^2O^2$
Aldéhyde méthylique. — Acide formique.

**Éthers méthyliques.** — Les divers *acides* en s'unissant à l'alcool méthylique avec élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau fournissent les éthers méthyliques.

L'*éther méthylchlorhydrique* ou *chlorure de méthyle* (*Protane chloré* $CH^3Cl$) a été déjà plusieurs fois signalé. On peut l'obtenir, comme le chlorure d'éthyle, en traitant l'alcool méthylique par de l'acide chlorhydrique. On prend 1 partie en poids d'alcool méthylique et 3 parties d'acide sulfurique, on verse ce mélange sur 2 parties de sel marin, on distille et l'on obtient assez facilement cet éther.

Le *nitrate de méthyle* se produit plus aisément que celui d'éthyle. On verse, en refroidissant, 2 parties d'acide sulfurique dans 1 partie d'alcool méthylique et l'on fait agir ce mélange sur 1 partie de nitrate de potasse en poudre. On distille, on lave à l'eau et l'on rectifie sur du massicot.

C'est un liquide neutre, tombant au fond de l'eau, d'une odeur aromatique. Sa densité est de 1,182. Il bout à 66°. Sa vapeur détone quand on la surchauffe.

Traité par la potasse, l'acétate méthylique donne de l'*éther méthylique :*

$$\underset{\text{Azotate de méthyle.}}{2AzO^3 \cdot CH^3} + 2KHO = 2AzO^3K + \underset{\text{Oxyde de méthyle.}}{(CH^3)^2O} + H^2O$$

L'*éther* $(CH^3)^2O$ ou *oxyde de méthyle* répond à l'éther ordinaire. C'est un gaz qui se prépare en distillant lentement un mélange d'alcool méthylique (1 partie) et d'acide sulfurique (3 parties). On le lave à l'eau alcaline et on le laisse séjourner sur des fragments de potasse.

Ce corps bout à 21°. Il est doué d'une odeur éthérée. En opérant lentement avec 8 parties d'acide pour 1 d'alcool et en évitant que la température ne s'élève, on obtient l'éther méthylsulfurique $SO^4(CH^3)^2$ corps huileux peu soluble dans l'eau.

On voit que par toutes ces réactions l'esprit de bois est bien un *alcool* appartenant à la famille de l'alcool vinique.

## ALCOOLS PROPYLIQUES, BUTYLIQUES, AMYLIQUES, HEPTYLIQUES, ETC.

Ces quatre alcools, mais surtout l'alcool amylique, accompagnent toujours en faible proportion l'alcool ordinaire dans les produits de la fermentation alcoolique des sucres. Le premier, l'*alcool propylique*, a été extrait par M. Chancel des résidus ou *queues* d'eaux-de-vie de marcs. L'*alcool butylique* a été retiré par Wurtz des eaux-de-vie de grains et de pommes de terre. L'*alcool amylique* constitue le sous-produit alcoolique le plus abondant de la fabrication de l'alcool de pommes de terre, de grains et de betteraves.

On rencontre ces trois alcools dans les vins. Ils proviennent, soit d'une fermentation secondaire, mais normale, du glucose, soit de fermentations à température trop élevée qui favorise le développement de ferments spéciaux. A 30° le sucre candi pur et la levure de bière ordinaire donnent toujours un peu d'alcool amylique.

### ALCOOLS PROPYLIQUES

$C^3H^8O$

La théorie prévoit deux alcools répondant à la formule $C^3H^8O$ :

l'un *normal* ou *primaire* $\begin{array}{l} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$, l'autre *anormal* ou *isopropylique* $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$

Le premier ou *alcool propylique normal* est celui que Chancel découvrit dans les marcs de raisin en 1853. Il existe dans les vins. C'est un liquide soluble dans l'eau, spiritueux, d'une densité de 0,820; bouillant à 98°,5. Il jouit de la plupart des réactions de l'alcool vinique et *donne par son oxydation de l'aldéhyde et de l'acide propionique.*

Le second est l'*alcool isopropylique* que M. Berthelot avait obtenu en 1855 par l'hydratation du propylène, mais sans le différencier du précédent ([1]). Il a été reproduit en 1862 et caractérisé par M. Friedel, qui l'obtint en hydrogénant l'acétone au moyen de l'eau et de l'amalgame de sodium. C'est un liquide soluble dans l'eau, d'une densité de 0,791 à 15°, bouillant à 87°. Traité par les oxydants, l'*alcool isopropylique régénère l'acétone, mais ne donne ni aldéhyde, ni acide.*

C'est un alcool secondaire.

### ALCOOLS BUTYLIQUES

$C^4H^{10}O$

La théorie prévoit les quatre *alcools butyliques* suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{array}$ | $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ O \cdot CH^2 - C - H \\ | \\ CH^3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 - C - OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$ |
| Alcool butylique normal primaire. | Alcool butylique secondaire. | Alcool butylique primaire anormal, ou Alcool primaire du triméthylméthane. | Alcool butylique tertiaire, ou triméthylcarbinol. |

Ces quatre alcools existent, en effet :

Le *premier* s'obtient par l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldé-

([1]) *Ann. chim. phys.*, 3e série, t. XLIII, p. 399.

hyde butyrique normal (*Lieben*). C'est un liquide bouillant à 115° que l'oxydation convertit en aldéhyde et acide butyrique.

Le *second* est l'alcool secondaire que M. de Luynes a obtenu avec l'iodhydrate de butylène provenant de l'action d'acide iodhydrique sur l'érythrite ; il l'a nommé *hydrate de butylène*. Cet alcool fournit une acétone par son oxydation. Il bout à 96-98°.

Le *troisième* a été découvert en 1854, par Wurtz dans l'alcool amylique commercial. Sa densité à 18° est de 0,800. Il bout à 108°,5. Il se dissout dans 10 fois son poids d'eau. Sous l'influence des oxydants il fournit successivement

de l'*aldéhyde isobutyrique*
$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH - C - H \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

et de l'*acide isobutyrique*
$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO^2H - C - H \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Le *quatrième* est le *triméthylcarbinol* de M. Boutlerow (p. 119), alcool tertiaire qui se distingue tout d'abord des autres par son état solide et son point d'ébullition de 82°,9. Lorsqu'on l'oxyde *il ne donne ni aldéhyde ni acétone, ni acide* contenant tout le carbone primitif, mais seulement un mélange d'acides acétique, propionique et carbonique.

C'est une substance ressemblant au phénol, cristallisant en lamelles incolores, fusibles à 25° et possédant une odeur camphrée.

On a dit p. 116 qu'on l'obtenait en faisant agir le chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle en excès, abandonnant plusieurs jours le mélange et le distillant ensuite avec de l'eau.

Comme les autres alcools, ces *carbinols* sont aptes à s'éthérifier. Seul, l'acide oxalique reproduit avec eux l'hydrocarbure générateur (*Cahours et Demarçay*).

Ces carbinols sont très analogues aux phénols proprement dits et par leurs propriétés physiques générales, et par leur inaptitude à donner des dérivés d'oxydation, et par l'action de l'acide sulfurique qui se fixe sur eux en éliminant une molécule d'eau, pour produire des dérivés sulfonés,

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 - C - OH \\ | \\ CH^3 \end{array} + SO^4H^2 = H^2O + \begin{array}{c} CH^2 - (SO^3H) \\ | \\ CH^3 - C - OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

## ALCOOLS AMYLIQUES

$C^5H^{12}O$

On a dit ailleurs que la théorie générale prévoyait 7 isomères de l'alcool amylique :

4 primaires,
2 secondaires,
1 tertiaire.

Ces alcools sont tous connus aujourd'hui.

**Distinction des alcools amyliques.** — Les corps huileux signalés par Scheele dans les produits de la distillation des grains, caractérisés comme alcool par Cahours en 1839, et étudiés par Balard en 1834 sous le nom d'*alcool de pomme de terre* ou *alcool amylique*, se retrouvent, ainsi qu'on l'a vu, dans les résidus de la distillation des eaux-de-vie de vin. On a depuis découvert qu'ils sont principalement formés d'un mélange de deux alcools primaires : l'un est inactif sur la lumière polarisée, c'est l'alcool *isopropyl-éthylique*,

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 - CH^2 \cdot OH$$

l'autre, qui dévie à gauche la lumière polarisée, répond à la formule de constitution :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 - CH^2 \end{matrix} > CH - CH^2 \cdot OH$$

C'est l'alcool *méthyl-éthyl-éthylique*.

On extrait ces deux alcools en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'alcool amylique ordinaire purifié et chauffé. L'alcool *inactif* s'éthérifie de préférence. L'alcool *actif* reste en partie inattaqué. On sépare ensuite par distillation après neutralisation de la liqueur le chlorure d'amyle inactif de l'alcool actif; traités par la potasse, ces éthers donnent les alcools correspondants. (*Lebel.*)

L'alcool actif a un pouvoir rotatoire gauche de — 4°.36 avec une colonne de 10 centimètres de long et pour la raie du sodium.

L'alcool *inactif* de fermentation se produit par la saponification du chlorure inactif ci-dessus. M. Pasteur l'avait déjà séparé de l'alcool actif en faisant cristalliser les sulfoamylates de baryum. Le sulfoamylate *inactif* est moins soluble et cristallise le premier. On détruit ensuite le sel de baryte par l'acide sulfurique et on distille avec de l'eau l'acide sulfoamylique qui vient surnager. On obtient encore ainsi l'alcool amylique inactif correspondant.

**Propriétés.** — L'alcool amylique brut de fermentation, mélange des

deux précédents, est un liquide incolore, fluide, d'une odeur douceâtre, spiritueuse et piquante, d'une saveur âcre et chaude. Sa densité est de 0,811. Il n'est presque pas soluble dans l'eau. Il se dissout dans l'alcool et l'éther. Il cristallise en lamelles vers — 22°. Il bout de 129 à 132°. L'alcool inactif bout à 2 degrés plus haut que l'alcool actif.

L'alcool amylique brut brûle avec une flamme bleue. Il s'oxyde régulièrement à l'air en présence du noir de platine. Par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse il donne de l'*aldéhyde valérique* $C^5H^{10}O$ et de l'*acide valérique* $C^5H^{10}O^2$.

L'alcool amylique s'unit à l'acide sulfurique pour former un acide comparable à l'acide sulfovinique $SO^4 <^{C^5H^{11}}_{H}$. Les sels de baryte de cet acide sont solubles et cristallisables. Le sulfamylate de l'alcool actif est plus soluble que celui de l'alcool inactif, comme on l'a déjà dit.

Si l'on chauffe la solution d'alcool amylique et d'acide sulfurique concentré, on obtient du diamylène $(C^5H^{10})^2$ et des polymères plus élevés de même composition.

Lorsqu'après avoir dissous dans l'alcool amylique du chlorure de zinc fondu, l'on attend quelques jours et que l'on chauffe, il se dégage de l'amylène $C^5H^{10}$ et du diamylène $C^{10}H^{20}$ (*Wurtz*) :

$$C^5H^{12}O = H^2O + C^5H^{10}$$

**Éthers amyliques.** — L'alcool amylique donne des éthers avec les divers acides.

Les éthers *amylchlorhydrique*, *amylbromhydrique*, *amyliodhydrique* se produisent comme les éthers viniques correspondants. Le *chlorure d'amyle* $C^5H^{11}Cl$ bout à 100-102°.

L'*éther amylformique* $CH(C^5H^{11})O^2$, de densité = 0,874, bout à 116°. Il possède une odeur prononcée de fruits.

L'*éther amylacétique* $C^2H^3(C^5H^{11})O^2$, de densité = 0,884, bout à 138°. Il jouit d'une odeur de poire très agréable.

L'*éther valéroamylique* $C^5H^9(C^5H^{11})O^2$ constitue l'essence de pomme artificielle ou *Apple oil* des Anglais. Il bout à 188°.

L'*éther butyroamylique* rappelle bien l'odeur de la pomme reinette.

Pour compléter cette énumération des essences de fruits artificielles, on peut ajouter que :

Le *butyrate d'éthyle* a l'odeur de l'ananas;

L'*acétate de capryle* possède le parfum de la fraise;

Le *pélargonate d'éthyle* imite parfaitement l'essence de coing.

L'*essence de Cognac*, qui sert à masquer le mauvais goût des eaux-de-vie et à les frauder, est obtenu avec un mélange des espèces ci-dessus, d'éther œnanthylique et d'éther pélargonique.

L'alcool amylique est vénéneux même à faible dose. Pour le retrouver dans une eau-de-vie ou une boisson, il faut la distiller partiellement puis laisser évaporer le résidu sur une assiette. La liqueur qui reste possède une odeur prononcée d'alcool amylique et se trouble par addition d'eau tiède.

## ALCOOLS HEPTYLIQUES OU ŒNANTHYLIQUES

$C^7H^{16}O$

La théorie prévoit 38 alcools répondant à la formule $C^7H^{16}O$. A cette heure on en connaît seulement huit avec certitude.

Le premier fut découvert en 1862 par Faget dans les queues de la distillation de l'eau-de-vie de marc. Il bout à 155-160°.

Il se produit aussi dans l'action de l'hydrogène naissant sur l'*œnanthol* ou *aldéhyde œnanthylique* qu'on obtient lui-même en soumettant l'huile de ricin à la distillation sèche. Cet alcool bout à 175° et paraît être l'heptilol normal :

$$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot OH$$

Cet alcool mélangé à l'alcool ordinaire et à l'acide succinique semble contribuer à donner au vin son goût vineux caractéristique.

## ALCOOLS OCTYLIQUES OU CAPRYLIQUES

$C^8H^{18}O$

Le nombre des alcools capryliques isomères est considérable ; le premier fut découvert par M. Bouis en 1851. C'est un *alcool secondaire*. Il s'obtient en distillant l'huile de ricin avec un excès de potasse. Cette huile est principalement formée d'un éther : le *ricinolate de glycérine* ; la potasse en sépare la glycérine par saponification, et donne du ricinolate de potasse que la chaleur décompose en sebaçate de potasse, alcool octylique et hydrogène :

$$C^{18}H^{34}O^3 + 2KHO = C^{10}H^{16}K^2O^4 + C^8H^{18}O + 2H$$

Acide ricinolique. — Potasse. — Sébaçate de potasse. — Alcool octylique.

L'alcool octylique est incolore, d'odeur aromatique ; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il bout à 178°. Sa densité est de 0,823.

On connaît un autre alcool octylique secondaire : c'est l'hydrate d'octylène de M. de Clermont.

L'essence d'*héracleum spondylium* est surtout formée par de l'éther acétique d'un alcool octylique primaire (*Zincke.*)

## ALCOOL ÉTHALIQUE

($C^{16}H^{34}O$)

Cet alcool, appelé aussi *éthal* ou *alcool cétylique*, fut découvert par Chevreul en 1823, et caractérisé par Dumas et Péligot en 1836.

**Préparation.** — L'huile de cachalot contenue dans les sinus frontaux de cet animal, laisse déposer une substance cristallisée qui est le *blanc de baleine*. Elle est formée d'un mélange d'éthers qui résultent de l'union par élimination d'eau d'acides gras divers (principalement de l'acide margarique, avec l'alcool éthalique).

Pour préparer ce dernier, on purifie le blanc de baleine par cristallisations dans l'alcool, puis on le saponifie par la potasse. Dans ce but, on dissout à chaud 2 parties de potasse caustique et 4 parties de blanc de baleine dans 5 parties d'alcool, et l'on maintient le tout 48 heures au bain-marie. La saponification étant alors terminée, on verse le mélange dans une solution aqueuse et tiède de chlorure de calcium : les sels de potasse se transforment en sels calcaires, l'éthal reste inaltéré. En reprenant par de l'éther la masse desséchée, on sépare l'éthal, qui est soluble, des sels, qui sont insolubles dans ce dissolvant. On le purifie enfin par cristallisations répétées (*Berthelot et Péan de Saint-Gilles*).

**Propriétés.** — C'est un corps solide, blanc, onctueux, cristallisant en lamelles brillantes, sans odeur ni saveur, fondant à 49°, bouillant vers 360°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; il brûle avec une flamme très éclairante.

Il s'éthérifie en préseuce des divers acides.

L'éther *éthalstéarique* $C^{18}H^{35}(C^{16}H^{33})O^2$ s'obtient en chauffant ensemble durant plusieurs heures à 200° l'acide stéarique et l'éthal (*Berthelot*). C'est une substance neutre, cristallisant en lamelles brillantes qui fondent à 55°.

L'acide gras correspondant à cet alcool est l'acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2$.

## ALCOOL CÉRYLIQUE OU CÉROTIQUE

($C^{27}H^{56}O$)

Il a été découvert par Brodie en 1847. On l'obtient par saponification au moyen de la potasse, de la *cire de Chine* sécrétion de plusieurs arbres de Chine que détermine la piqûre d'un *coccus*. Cette substance est principalement formée de *cérotate de céryle* $C^{27}H^{53}(C^{27}H^{55})O^2$, éther qui ressemble au blanc de baleine.

L'alcool qu'on en retire par saponification au moyen de la potasse chaude et concentrée est une matière cireuse blanche, fusible à 79°.

La chaux sodée oxyde indirectement cet alcool avec départ d'hydrogène et formation de cérotate sodique :

$$C^{27}H^{56}O + NaOH = C^{27}H^{53}NaO^{2} + H^{2}$$

Alcool cérylique. Cérotate de Na.

Le chlore agit sur cet alcool pour donner d'abord une aldéhyde $C^{27}H^{54}O$, puis une série de corps chlorés qui correspondent au chloral et aux autres dérivés chlorés analogues obtenus avec l'alcool ordinaire.

L'*acide cérolique* $C^{27}H^{54}O^{2}$, que nous allons rencontrer dans la cire d'abeilles, est acide qui correspond normalement à l'alcool cérylique. On le trouve dans la cire de *carnauba*, dans celle de pavot, de foin. Il fond à 78°.

## ALCOOL MÉLISSIQUE

$C^{30}H^{62}O$

Cet alcool est aussi appelé *alcool myricique*. Il a été découvert par Brodie en 1848 dans la cire d'abeilles.

Cette cire est un mélange de trois substances principales : 1° la *céroléine*, plus fusible que la cire totale, et soluble dans l'alcool bouillant ; 2° *l'acide cérolique* ou *cérotique* $C^{27}H^{54}O^{2}$ appelé d'abord *cérine*, soluble aussi dans l'alcool bouillant, et 3° un éther, le *margarate de mélissyle* ou *éther mélissi-margarique*, appelé autrefois *myricine*, corps presque insoluble dans l'alcool, même bouillant, et qui répond à la formule $C^{16}H^{31}(C^{30}H^{61})O^{2}$.

Purifié par cristallisation dans l'éther, ce dernier corps fond à 72°. Décomposé par une solution alcoolique de potasse, il donne du margarate de potasse et de l'alcool mélissique :

$$C^{16}H^{31}(C^{30}H^{61})O^{2} + KHO = C^{16}H^{31}KO^{2} + C^{30}H^{62}O$$

Éther mélissimargarique. Potasse. Margarate de potasse. Alcool mélissique.

L'alcool mélissique se dépose par refroidissement, le margarate reste en dissolution.

L'*alcool myricique* ou *mélissique* est blanc, nacré, fusible à 85°. Il peut être distillé partiellement dans le vide. La chaux potassée l'oxyde et le change en acide myricique $C^{30}H^{60}O^{2}$.

# QUATORZIÈME LEÇON

ALDÉHYDES. — ACÉTONES. — ACIDES DES ALCOOLS MONATOMIQUES SATURÉS

## § I

## ALDÉHYDES

**Définition.** — On a vu plus haut que les aldéhydes constituent une fonction spéciale caractérisée par cette double propriété qu'en absorbant deux atomes d'hydrogène elles reproduisent un alcool primaire, et qu'en s'unissant à un atome d'oxygène elles donnent l'acide de l'alcool dont elles dérivent.

Ces deux caractères se retrouvent très nettement dans l'aldéhyde vinique que nous avons étudiée et prise pour type.

**Origine.** — Les aldéhydes s'obtiennent le plus généralement par l'oxydation ménagée de l'alcool primaire correspondant :

$$\underset{\text{Alcool propylique.}}{C^3H^8O} + O = \underset{\text{Aldéhyde propylique.}}{C^3H^6O} + H^2O$$

Ils peuvent quelquefois se produire par désoxydation des sels alcalins des acides à même nombre d'atomes. Cette réduction réussit surtout en présence de l'hydrogène naissant qui se forme dans la décomposition des formiates :

$$\underset{\text{Butyrate de chaux.}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} + \underset{\text{Formiate de chaux.}}{(CO^2H)^2Ca} = 2CO^3Ca + \underset{\text{Aldéhyde butyrique.}}{2C^4H^8O}$$

Beaucoup d'aldéhydes s'engendrent au cours de la destruction pyrogénée de substances plus complexes ; telles, l'aldéhyde œnanthylique qu'on obtient en soumettant l'huile de ricin à la distillation sèche, et l'aldéhyde vinique qu'on retrouve dans les produits de décomposition du glycol.

**Constitution et propriétés générales.** — Tous les aldéhydes peuvent être représentés par une formule que caractérise la présence du groupe H-C=O placé à l'extrémité d'une chaîne hydrocarbonée:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ H-C=O \end{array}$$

Aldéhyde propylique.

C'est à l'hydrogène de ce groupe H - C = O que vient s'attacher l'oxygène lorsque, par son oxydation, l'aldéhyde se transforme en acide :

$$CH^3 - CH^2 - \overset{|}{C}H = O \qquad\qquad CH^3 - CH^2 - HO - \overset{|}{C} = O$$

Aldéhyde propylique. — Acide propionique.

Mais pour expliquer toutes leurs réactions, il faut admettre que les aldéhydes sont les anhydrides d'hydrates très instables. L'aldéhyde ordinaire en dissolution dans l'eau devient dans ce cas :

$$CH^3 - H - C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$ qui correspond à l'hydate de chloral $$CCl^3 - H - C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Hydrate d'aldéhyde. (Glycol éthylidénique.) — Hydrate d'aldéhyde trichlorée.

Chaque hydrate aldéhydique constitue donc une sorte d'alcool bibasique possédant deux groupes OH, dans lesquels chaque atome d'hydrogène est remplaçable par divers radicaux.

Leurs propriétés les plus inattendues deviennent une conséquence nécessaire de cette constitution.

En effet, puisque ces aldéhydes s'unissent à l'eau pour donner des hydrates instables, ils pourront s'unir à l'alcool pour donner des alcoolates analogues à l'éther $C^2H^5.O.C^2H^5$. L'*acétal* est un de ces alcoolates :

$$CH^3 - H - C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2(C^2H^5.OH) = CH^3 - H - C \begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix} + 2H^2O$$

Aldéhyde hydratée. — Alcool. — Acétal.

Ces aldéhydes s'uniront aux acides pour donner de même des éthers correspondant au dihydrate, comme les éthers ordinaires correspondent à l'alcool :

$$CH^3 - H - C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2HCl = CH^3 - H - C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + 2H^2O$$

Hydrate d'aldéhyde. — Chlorure d'éthylidène ou aldéhyde dichlorhydrique.

Ces éthers se produisent facilement par l'action de $PCl^5$ ou P de $Bi^5$ sur les aldéhydes.

Avec le chlorure d'acétyle ou l'acide acétique anhydre, l'on aura :

$$CH^3 - H - C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + (C^2H^3O)^2O = CH^3 - H - C \begin{matrix} \diagup OC^2H^3O \\ \diagdown OC^2H^3O \end{matrix} + H^2O$$

Hydrate d'aldéhyde. — Acide acétique. — Acétate d'éthylidène ou aldéhyde diacétique.

Tous les aldéhydes s'unissent aux bisulfites alcalins pour former

des combinaisons cristallisées bien définies, découvertes par Bertagnini, et que Erlenmeyer considère comme des corps sulfonés :

$$\underset{\text{Aldéhyde hydratée.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}} + \underset{\text{Bisulfite de Na.}}{SO\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown ONa\end{matrix}} = \underset{\text{Sulfoéthylidénate de Na.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown O-SO\cdot ONa\end{matrix}} + H^2O$$

Toutes ces combinaisons bisulfitiques se détruisent par la chaleur et l'eau et reproduisent les aldéhydes primitifs. C'est un précieux moyen de purification des corps de cette classe.

De même qu'on connaît l'alcoolate de chloral correspondant à son hydrate, on connaît aussi l'alcoolate d'aldéhyde :

$$\overset{CH^3}{CH}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}$$ ainsi que la chloréthyline correspondante $$\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}$$

On obtient directement *l'œnanthylidène-chloroxéthyle* $C^7H^{14}\begin{matrix}\diagup OC^2H^5\\ \diagdown Cl\end{matrix}$ par l'action de HCl sur une solution alcoolique d'aldéhyde œnanthylique.

L'acide cyanhydrique s'unit directement à beaucoup d'aldéhydes pour donner une monocyanhydrine :

$$\underset{\text{Hydrate d'aldéhyde.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}} + CAzH = H^2O + \underset{\text{Monocyanhydrine d'aldéhyde.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown C\equiv Az\end{matrix}}$$

Les aldéhydes s'unissent généralement à l'ammoniaque pour former des corps cristallisés qui sont en réalité des bases oxygénées instables que la chaleur et les acides décomposent en aldéhyde et ammoniaque :

$$\underset{\text{Hydrate d'aldéhyde.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}} + AzH^3 = \underset{\text{Hydroxéthylidénamine.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown AzH^2\end{matrix}} + H^2O$$

Enfin en présence de l'acide sulfurique beaucoup d'hydrocarbures s'unissent aux aldéhydes; cette combinaison singulière est précédée certainement de la production d'un éther sulfurique de l'aldéhyde, que l'hydrocarbure décompose ensuite avec formation d'eau et reproduction de l'acide sulfurique : c'est ce qu'indiquent les deux équations:

1° $$\underset{\text{Aldéhyde hydratée.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}} + SO^4H^2 = \underset{\text{Sulfate d'aldéhyde.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}SO^2} + 2H^2O$$

2° $$\underset{\text{Sulfate d'aldéhyde.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}SO^2} + \underset{\text{Hydrure de phényle.}}{2C^6H^6} = \underset{\text{Diphényléthylidène.}}{\overset{CH^3}{H-C}\begin{matrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{matrix}} + SO^4H^2$$

Toutes ces réactions qui restent à peu près sans explications avec la constitution qu'on attribue généralement aux aldéhydes, s'expliquent très bien par notre hypothèse.

L'équation suivante peut d'ailleurs faire concevoir comment l'hydrate d'aldéhyde dérive directement de l'alcool :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H-C-H \\ | \\ OH \end{array} + O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH \end{array}$$

Alcool. Hydrate d'aldéhyde.

**Tous** les aldéhydes jouissent de la propriété générale de se polymériser en s'unissant à eux-mêmes :

$$3CH^2O = C^3H^6O^3$$

Aldéhyde méthylique. Trioxyméthylène.

Généralement ces aldéhydes ainsi triplées régénèrent l'aldéhyde primitif lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Tous les aldéhydes tendent, sous l'influence des déshydratants ou simplement de la chaleur, à se polymériser en perdant de l'eau et produisent des anhydrides particuliers appelés *aldanes* (*Riban*, *Kékulé*).

$$2C^5H^{10}O = C^{10}H^{18}O + H^2O$$

Aldéhyde valérique. Aldane valérique.

ou

$$2C^2H^4O = C^4H^6O + H^2O$$

Aldéhyde ordinaire. Aldéhyde crotonique.

**Principaux aldéhydes de la série grasse.** — Voici la liste des principaux aldéhydes connus correspondant aux alcools monatomiques saturés :

| NOMS. | FORMULES. | POINTS D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|
| Aldéhyde méthylique ou méthylal. . . . . | $CH^2O$ | ? |
| Trioxyméthylène. . . . . . . . . . . . | $C^3H^6O^3$ | (fond à 152°) |
| Aldéhyde vinique ou éthylal. . . . . . . | $C^2H^4O$ | bout à 21° |
| Paraldéhyde . . . . . . . . . . . . . . | $C^6H^{12}O^3$ | 24° 1 |
| Métaldéhyde . . . . . . . . . . . . . . | $C^6H^{12}O^3$ | 115° |
| Aldéhyde propionique ou propylal . . . . | $C^3H^6O$ | 48°7 |
| Aldéhyde butyrique normal ou butylal . . | $C^4H^8O$ | 75° |
| Aldéhyde isobutyrique. . . . . . . . . | $C^4H^8O$ | 61° |
| Métaldéhyde isobutyrique. . . . . . . . | $C^{12}H^{24}O^3$ | » |
| Aldéhyde valérique normal . . . . . . . | $C^5H^{10}O$ | 102° |
| Aldéhyde isovalérique ou ordinaire. . . . | $C^5H^{10}O$ | 92°5 |
| Aldéhyde caproïque . . . . . . . . . . | $C^6H^{12}O$ | 121° |
| Aldéhyde œnanthylique. . . . . . . . . | $C^7H^{14}O$ | 154° |
| Aldéhyde isocaprique . . . . . . . . . | $C^{10}H^{20}O$ | 169° |
| Aldéhyde éthalique ou palmitique . . . . | $C^{16}H^{32}O$ | (fe |

Entre les densités, les points d'ébullition et les autres propriétés physiques de tous ces corps il existe les mêmes analogies et gradations qu'entre les propriétés des alcools homologues correspondants :

Lorsqu'à une même composition correspondent plusieurs alcools primaires chacun d'eux produit par oxydation un aldéhyde spécial : ainsi existe-t-il les deux aldéhydes butylique et isobutylique correspondant aux alcools butyliques primaires.

Il nous reste peu de chose à dire de chacun de ces aldéhydes, le type, l'aldéhyde ordinaire ou vinique, ayant été déjà étudié en grand détail.

L'*aldéhyde formique*, $CH^2O$ s'obtient en assez grande abondance lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène (ou d'air) dans de l'alcool méthylique maintenu à 55° ou 60°, et qu'on fait circuler le mélange gazeux ainsi produit dans un tube porté vers 450° dans de la vapeur de soufre ou un peu au-dessous du rouge (*A. Gautier*). Il se fait à peine de l'oxyde de carbone, et presque pas d'acide formique ou carbonique dans cette réaction. L'on a :

$$CH^4O + O = CH^4O^2 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H - & C & - OH \\ & | & \\ & OH & \end{matrix}$$

Aldéhyde formique.

Cet aldéhyde est fort instable puisque presque aussitôt formée il se change en trioxyméthylène $C^3H^6O^3$. Du jour au lendemain sa solution se résinifie et jaunit par les alcalis. Il réduit abondamment le nitrate d'argent ammoniacal en présence de la potasse caustique. Il paraît se produire à l'état naissant dans les végétaux (p. 170); il se formerait aux dépens de l'acide carbonique et de l'eau :

$$\underset{2\ \text{vol.}}{CO^2} + H^2O = \underset{\text{Aldéhyde.}}{COH^2} + \underset{2\ \text{vol.}}{O^2}$$

Il pourrait se sextupler ensuite pour engendrer le glucose $C^6H^{12}O^6$. On sait en effet que les parties vertes des plantes dégagent à la lumière un volume d'oxygène à peu près égal à celui de l'acide carbonique disparu.

L'*aldéhyde valérique* ou *valéral* $C^5H^{10}O$ s'obtient en oxydant l'alcool valérianique de fermentation par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Cet aldéhyde existe tout formé dans la racine de valériane, en même temps que deux principes neutres : le *valérol* $C^6H^{10}O$, et le *valérène* ou *bornéène* $C^{10}H^{16}$.

L'aldéhyde valérique possède une odeur de fruits et bout à 92°,5. Elle se transforme en *leucine* sous l'influence de l'acide cyanhydrique, de l'eau et d'un acide minéral :

$$\underset{\text{Valéral.}}{C^5H^{10}O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + H^2O = \underset{\text{Leucine ou acide amidocaproïque.}}{C^6H^{13}AzO^2}$$

L'*aldéhyde œnanthylique* ou *œnanthal* $C^7H^{14}O$ s'obtient en décomposant l'huile de ricin par la chaleur (*Bouis*).

Elle est d'une odeur pénétrante, d'une saveur d'abord sucrée, puis âcre. Elle bout vers 155°.

## § II

## ACÉTONES OU KÉTONES

**Historique.** — L'acétone ordinaire fut observée pour la première fois à la fin du siècle dernier (1754) par le marquis de Courtenvaux, Dumas, Liebig, Kane l'étudièrent particulièrement. M. Chancel découvrit d'autres *acétones* et créa cette classe de corps fort rapprochée de celle des aldéhydes. M. Friedel a montré les rapports des acétones avec les alcools secondaires dont ils dérivent par perte de deux atomes d'hydrogène.

**Préparation.** — On les obtient : 1° par la distillation sèche des sels alcalins et des sels de chaux ou de plomb des acides organiques monobasiques.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO-O \\ \qquad\quad \diagdown \\ CH^3 \qquad Ca \\ | \qquad\quad \diagup \\ CO-O \end{array} = CO^3Ca + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Acétate de calcium. Acétone.

2° Par l'oxydation des alcools secondaires :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH\,.\,OH \\ | \\ CH^3 \end{array} + O = H^2O + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Alcool isopropylique. Acétone.

3° Par l'action des chlorures acides sur les radicaux organométalliques :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COCl \end{array} + \left.\begin{array}{c} CH^3 \\ Na \end{array}\right\} = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + NaCl$$

On conçoit que, par ce dernier procédé, on puisse obtenir aussi des acétones mixtes :

$$2\left(\begin{array}{c} CO\cdot Cl \\ | \\ CH^3 \end{array}\right) + (C^2H^5)^2Zn = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ C^2H^5 \end{array} + ZnCl^2$$

Chlorure d'acétyle. Zinc-éthyle. Méthyléthylkétone.

**Propriétés générales.** — Sous l'influence de l'*hydrogène* naissant les acétones fournissent les alcools secondaires correspondants :

$$\underset{\text{Méthyléthylkétone.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}} + H^2 = \underset{\text{Alcool butylique secondaire.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}}$$

Mais en même temps il se fait des produits de polymérisation. Telle est l'origine de la pinacone :

$$\underset{\text{2 molécules d'acétone.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}} + H^2 = \underset{\text{Pinacone.}}{\begin{matrix} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ OH-C & \text{———} & C-OH \\ | & & | \\ CH^3 & & CH^3 \end{matrix}}$$

Par leur *oxydation* ménagée les acétones se dédoublent généralement en deux acides gras :

$$\underset{\text{Méthylpropylkétone.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix}} + O^3 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^6O^2}$$

Les acides anhydres s'unissent directement aux acétones. Ainsi l'on a :

$$\underset{\text{Acétone chlorhydrique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \\ | \\ CH^3 \end{matrix}} \quad ; \quad \underset{\text{Acétone cyanhydrique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C \begin{smallmatrix} \diagup CAz \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \\ | \\ CH^3 \end{matrix}} \quad ; \quad \underset{\text{Acétone diacétique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C \begin{smallmatrix} \diagup OC^2H^3O \\ \diagdown OC^2H^3O \end{smallmatrix} \\ | \\ CH^3 \end{matrix}}$$

Ces diverses combinaisons doivent être rapprochées des combinaisons analogues des aldéhydes. Elles montrent que comme celles-ci, les acétones sont les anhydrides d'alcools dans lesquels deux OH secondaires se soudent au même atome de carbone.

Les réactions suivantes viennent encore confirmer cette manière de voir.

Le perchlorure de phosphore permet de remplacer tout l'oxygène des acétones par du chlore :

$$C^3H^6O + PCl^5 = PCl^3O + C^3H^6Cl^2$$

Les bisulfites alcalins s'unissent aux acétones lorsque celles-ci contiennent un groupe $CH^3$. Ces combinaisons cristallines sont détruites par l'eau et la chaleur et régénèrent les acétones.

L'ammoniaque donne avec les acétones des acétonamines où plusieurs molécules d'acétone sont unies à l'ammoniaque avec perte d'eau.

Sous l'influence de beaucoup de réactifs acides ou basiques, les acétones tendent à se doubler et à se polymériser en perdant généralement une ou plusieurs molécules d'eau. Ainsi se produisent les corps suivants :

*L'oxyde de mésithyle :* $2C^3H^6O = H^2O + C^6H^{10}O$
Acétone. Oxyde de mésithyle.

*Le mésithylène :* $3C^3H^6O = 3H^2O +$

```
          H
          C
        //  \
  CH³ - C    C - CH³
        |    ||
        HC   CH
          \\ /
           C
           |
          CH³
```

Acétone. Mésithylène ou triméthylbenzine symétrique.

*La phorone :* $3C^3H^6O = C^9H^{14}O + 2H^2O$
Acétone. Phorone.

## ACÉTONE ORDINAIRE OU DIMÉTHYLKÉTONE

$C^3H^6O$ ou $CH^3-CO-CH^3$

L'acétone fut signalé d'abord en 1754, par Courtenvaux, qui l'observa dans les produits de la distillation du verdet et lui donna le nom d'*esprit pyroacétique*. Dumas en fixa la composition en 1832; MM. Chancel et Friedel montrèrent ses relations avec l'aldéhyde et l'alcool isopropylique.

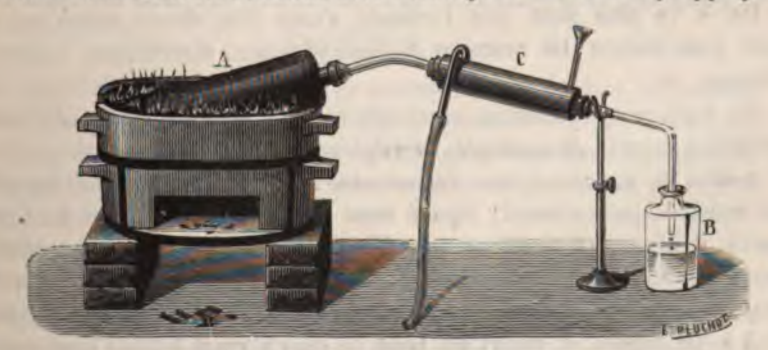



Fig. 46. — Préparation de l'acétone.

**Préparation.** — Il se produit dans la destruction pyrogénée de beaucoup de substances : bois, sucre, acides citrique, tartrique, lactique. On le trouve dans les produits de l'oxydation de l'acide citrique ; il peut quelquefois exister dans les urines pathologiques (*acétonurie*).

On le prépare généralement par la distillation sèche de l'acétate de chaux ou de l'acétate de plomb sec. On place ces sels, ou leur mélange à molécules égales, dans une cornue de fer que l'on chauffe lentement jusqu'au rouge à peine naissant (fig. 46). L'acétone distille avec quelques gaz et un peu de substances brunes odorantes (*Dumasine*). On rectifie les liqueurs au bain-marie après séjour sur de la chaux vive concassée; on traite la partie qui distille par un peu de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on sèche sur le chlorure de calcium fondu et l'on rectifie une dernière fois.

L'industrie fournit aujourd'hui beaucoup d'acétone produit par la décomposition de l'acétate ferreux au cours de la fabrication de l'aniline.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur éthérée agréable, bouillant à 56°,3. Sa densité à 0° est de 0,814. Il se mélange à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

L'hydrogène naissant (amalgame de sodium) change l'acétone étendu d'eau en alcool isopropylique. (*Friedel.*)

L'oxygène fourni par le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique donne avec l'acétone des acides acétique et carbonique. Ce dernier provient lui-même de l'oxydation de l'acide formique naissant :

$$\underset{\text{Acétone.}}{CH^3 \cdot CO \cdot CH^3} + 3O = \underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3 \cdot CO^2H} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}$$

La même réaction se produit quand on oxyde l'acétone par les oxydants ménagés ou par l'électrolyse.

Le chlore donne avec l'acétone les acétones chlorés, liquides très irritants et très caustiques.

On a vu plus haut que l'acétone s'unit avec divers acides anhydres pour former les acétones dichlorhydriques, diacétiques, cyanhydriques, etc.

On a dit aussi comment prennent naissance ses produits de condensation (*oxyde de mesityle, mésitylène, pinacone*).

**Action de l'acétone sur l'économie. Acétonurie.** — L'acétone est un anesthésique puissant; injecté sous la peau (120 gouttes chez un lapin), il produit d'abord un peu d'inquiétude : au bout d'une demi-heure l'animal devient somnolent, tombe, se relève en proie à une dyspnée très vive, et tombe enfin dans le coma. Sa température s'abaisse de 5 à 10 degrés, il meurt au bout de cinq à vingt heures ***sans convulsions***.

Toutefois Küssmaul et Frerichs ont pu, chez l'homme, faire prendre à l'intérieur six à sept grammes d'acétone sans produire d'accidents graves.

En inhalation, l'acétone produit rapidement chez les animaux le

sommeil et l'anesthésie sans que celle-ci soit précédée de phénomènes d'excitation trop marqués, et sans provoquer de vomissements après le réveil.

On a supposé, sur des preuves encore incertaines, que dans quelques cas, chez les diabétiques surtout, les cancéreux, les malades atteints de fièvres graves, l'acétone peut exister en nature dans le sang, paraître dans les urines et s'éliminer par les poumons en donnant à l'haleine son odeur caractéristique. On prétend la déterminer dans les urines par la coloration rose qu'elles prennent sous l'influence de quelques gouttes d'acide sulfurique et par la teinte rouge brun que leur imprime le perchlorure de fer. Cette teinte rouge n'apparaît pas dans les urines additionnées artificiellement d'acétone. Elle est due à un acide analogue à l'acide acétylacétique; elle apparaîtrait de même en présence des acétates alcalins. Toutefois Quinke, Tappeiner, Mosler, Jachs, pensent que cette coloration est due à l'acétylacétate d'éthyle. On sait, en effet, que par son hydratation l'acétylacétate d'éthyle donne de l'acétone et de l'alcool :

$$\underset{\text{Acétylacétate d'éthyle.}}{C^2H^2(C^2H^3O)(C^2H^5)O^2} + H^2O = \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O} + CO^2 + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

Frerichs nie la production de l'acétone dans l'économie, mais Morkownikoff l'a extraite, en même temps que l'alcool, de l'urine d'un diabétique.

## § III

## ACIDES DES ALCOOLS MONATOMIQUES SATURÉS OU ACIDES GRAS

$C^nH^{2n}O^2$

A chacun des *alcools primaires* que nous avons étudiés, correspond un acide monatomique qui en provient par élimination de deux atomes d'hydrogène et addition d'un atome d'oxygène. Ces acides dérivent donc chacun de leur alcool comme on a vu l'acide acétique dériver de l'alcool vinique. Par exemple :

$$\underset{\text{Alcool amylique primaire.}}{C^5H^{12}O} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide valérique.}}{C^5H^{10}O^2}$$

Ou mieux, en développant en partie la formule de l'alcool amylique et de l'acide qui lui correspond :

$$C^4H^9(CH^2 \cdot OH) + O^2 = H^2O + C^4H^9(CO \cdot OH)$$

Lorsqu'il existe deux ou plusieurs alcools primaires isomères, chacun d'eux donne par son oxydation un acide particulier. Ainsi :

*Carabus niger*; l'acide valérique, dans la valériane; l'acide caproïque, dans le beurre; l'acide pélargonique et caprique, dans le beurre et la rhue; l'acide myristique, dans le beurre de muscade, de cacao et de vache; l'huile de croton; l'acide margarique ($C^{16}H^{32}O^{2}$), dans l'huile de palme, le blanc de baleine, la cire d'abeilles, les graisses animales; l'acide stéarique dans la plupart des graisses végétales ou animales, le plus souvent uni à la glycérine; l'acide cérotique dans les cires d'abeille, de chêne, de carnauba, les capsules du pavot, le foin, etc.

Généralement ces acides sont combinés à l'état de sels minéraux et surtout unis à des alcools ordinaires tels que l'alcool valérique, éthylique, éthalique, mélissique; plus souvent encore à la glycérine, alcool particulier avec lequel ils forment des éthers neutres. Nous reviendrons sur ce point en étudiant les graisses.

On sépare ces acides en faisant bouillir les diverses substances qui les contiennent (graisses, cires ou savons) avec des alcalis caustiques en solution aqueuse ou alcoolique. On met ensuite en liberté au moyen d'un acide minéral, l'acide gras combiné à l'alcali. Si cet acide est volatil, on le distille. S'il est insoluble, on le sépare directement de l'eau.

Voici de la racine de valériane; elle contient de l'acide valérique. Je puis l'en retirer directement, grâce à sa volatilité, en distillant la liqueur qui dissout cet acide qui passe en même temps que l'aldéhyde valérique.

Je puis encore, comme je le fais ici, faire bouillir avec de la potasse cette racine de valériane concassée et recueillir d'abord tout ce qui est volatil, sauf les acides fixés par la potasse. Si j'ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique à la liqueur concentrée, l'acide valérique viendra surnager et pourra être recueilli, si l'on ne préfère l'entraîner, par distillation avec la vapeur d'eau.

Voici, d'autre part, le savon qui résulte de l'action de la potasse concentrée sur le beurre de vache; je dissous ce produit dans l'eau et je le précipite par un acide minéral. Il se sépare à la fois des acides volatils (*acides butyrique, caproïque, caprique* et des acides fixés (*acides myristique, margarique*, etc.). J'enlève les premiers par distillation au moyen de la vapeur d'eau; le résidu contiendra les acides fixes que je séparerai par cristallisations successives dans l'alcool et l'éther.

**Modes de génération des acides gras.** — La destruction pyrogénée des sucres, du bois, des résines, etc., fournit un certain nombre d'acides gras volatils. La décomposition par la chaleur des acides gras très riches en carbone donne aussi naissance à toute la série des acides gras inférieurs. En même temps il se forme un certain nombre d'hydrocarbures non saturés.

**TABLEAU DES ACIDES GRAS MONATOMIQUES SATURÉS EN $C^nH^{2n}O^2$**

| NOMS | STRUCTURE MOLÉCULAIRE | ÉTAT | POINT DE FUSION | POINT D'ÉBULLITION | DENSITÉ | SOLUBILITÉ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ACIDE FORMIQUE. . . . $CH^2O^2$ | $H - CO^2H$ | liquide très acide | + 8°6 | 99° | 1,22 à 0 degré | très soluble |
| ACIDE ACÉTIQUE. . . . $C^2H^4O^2$ | $CH^3 - CO^2H$ | liquide très acide | + 17° | 118° | 1,056 à 15°5 | » |
| ACIDE PROPIONIQUE. . . $C^3H^6O^2$ | $CH^3 - CH^2 - CO^2H$ | liquide acide | se solidifie à — 21° | 140°7 | 0,996 à 19° | » |
| ACIDE BUTYRIQUE . . . $C^4H^8O^2$ | *normal* $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$ | liquide acide | se solidifie à 0° | 163° | 0,958 à 14° | » |
| | *isobutyrique* $(CH^3)^2 = CH - CO^2H$ | » | » | 154° | 0,9505 à 20° | moins soluble que les précédents |
| ACIDE VALÉRIQUE . . . $C^5H^{10}O^2$ | *normal* $CH^3 - (CH^2)^3 - CO^2H$ | » | liquide à 16° | 184° à 185° | 0,9577 à 0° | se dissout dans 27 vol. d'eau |
| | *isopropylacétique* $(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CO^2H$ | » | » | 175° | 0,947 à 0° | id. 30 p. eau |
| | *triméthylacétique* $(CH^3)^3 \equiv C - CO^2H$ | solide, cristallisé | 35° à 35°5 | 163°8 | ? | id. 40 p. eau |
| | *normal* $CH^3 - (CH^2)^4 - CO^2H$ | liquide | — 2° | 205° | 0,945 à 0° | non miscible à l'eau |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *…diméthyléthylacétique* $(CH^3)^2 C^2H^5 \; C - CO^2H$ | *cristallisable à froid* | fusible à 10°5 | 223° à 224° | 0,9515 à 0° | insoluble |
| Acide œnanthylique. $C^7H^{14}O^2$ | *normal* $CH^3 - (CH^2)^5 - CO^2H$ | solide | ? | 210° à 215° | ? | » |
| | *isœnanthylique* (constitution douteuse) | liquide | ? | 210° à 215° | ? | » |
| Acide octylique *ou* caprylique. $C^8H^{16}O^2$ | *normal* $CH^3 - (CH^2)^6 - CO^2H$ | solide | 16° à 17° | 236° à 237° | ? | insoluble |
| Acide pélargonique. $C^9H^{18}O^2$ | *normal* $CH^3 - (CH^2)^7 - CO^2H$ | solide | 12° à 12°5 | 253° à 254° | ? | » |
| | *isononylique* $CH^3 - (CH^2)^5 - CH(CH^3) - CO^2H$ | liquide | ? | 244° à 246° | 0,903 à 18° | » |
| Acide caproïque | $C^{10}H^{20}O^2$ (Constitutions inconnues.) | solide | 30° | 268° à 270° | ? | » |
| — laurique | $C^{12}H^{24}O^2$ | » | 43°6 | ? | » | » |
| — myristique | $C^{14}H^{28}O^2$ | » | 53°8 | » | » | » |
| — palmitique | $C^{16}H^{32}O^2$ | » | 62° | » | » | » |
| — margarique | $C^{17}H^{34}O^2$ | » | ? | » | » | » |
| — stéarique | $C^{18}H^{36}O^2$ | » | 69° | » | » | » |
| — arachique | $C^{20}H^{40}O^2$ | » | 75° | » | » | » |
| — bénique | $C^{22}H^{44}O^2$ | » | 76° | » | » | » |
| — hyénique | $C^{25}H^{50}O^2$ | » | 77° à 78° | » | » | » |
| — cérotique | $C^{27}H^{54}O^2$ | » | 78° | » | » | » |
| — mélissique | $C^{30}H^{60}O^2$ | » | 91° | » | » | » |

La fermentation de beaucoup de substances organiques : sucres, amidons, matières albuminoïdes, etc., est caractérisée par la production d'acides butyrique, valérique, palmitique. Les acides gras que nous retrouvons libres ou combinés dans nos cellules et nos excrétions paraissent avoir une origine semblable : la cellule joue ici le rôle de ferment.

L'oxydation régulière des alcools monatomiques saturés primaires fournit toute la série des acides gras.

L'oxydation des hydrocarbures supérieures de la *série éthylénique* donne naissance à la fois à la série des acides bibasiques $C^nH^{2n}(CO^2H)^2$ et à la série des acides gras $C^nH^{2n+1}(CO^2H)$.

Une méthode générale de synthèse de ces derniers acides consiste à traiter à chaud par la potasse et l'eau les nitriles improprement appelés *éthers cyanhydriques*, tels que

$$AzC-C^2H^5 \quad \text{ou} \quad AzC-CH^3$$

Pseudocyanure d'éthyle. — Pseudocyanure de méthyle.

L'acide qui se forme ainsi s'unit à l'alcali ; il contient un atome de carbone de plus que l'alcool d'où dérive l'éther pseudocyanhydrique correspondant. Cette remarquable méthode qui permet de passer d'un alcool à l'acide de l'alcool supérieur est due à Dumas et à ses élèves, Malagutti et Leblanc. Nous l'appliquons ici : dans ce ballon nous faisons bouillir longtemps un mélange de cyanure d'éthyle et de potasse caustique concentrée. Quand il ne se dégagera plus aucune odeur d'ammoniaque, nous traiterons le résidu par de l'acide chlorhydrique et nous distillerons. Il passera avec la vapeur d'eau de l'acide propionique formé d'après l'équation :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ C \equiv Az \end{matrix} + KHO + H^2O = \begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ C \begin{matrix} \leqslant O \\ \diagdown OK \end{matrix} \end{matrix} + AzH^3$$

Nitrile propionique ou pseudocyanure d'éthyle. — Propionate de potasse.

C'est là une réaction générale précieuse, qui permet de faire la synthèse d'un grand nombre d'acides organiques.

**Propriétés physiques des acides gras.** — Le tableau d'ensemble des acides gras ci-dessus donné indique déjà :

1° Qu'à mesure que l'acide s'enrichit en carbone, son point d'ébullition s'élève. Cette ascension est en moyenne de 21 degrés (19° à 22°) pour les acides *normaux* qui diffèrent entre eux par $CH^2$.

2° Les acides à chaînes latérales, ou *isoacides*, bouillent généralement de 0 à 10° au-dessous de leurs isomères *normaux*.

3° A mesure que le carbone se condense dans la molécule d'un acide

gras, la solubilité dans l'eau et la propriété acide appréciable au goût diminuent. La densité diminue aussi dans le même sens. Le point de fusion des acides solides s'élève au contraire avec la teneur en carbone.

**Propriétés chimiques.** — Toutes les propriétés chimiques de ces acides peuvent être calquées sur celles de l'acide acétique.

Sous l'influence de l'acide iodhydrique concentré tous les acides gras régénèrent vers 280° le carbure générateur saturé dont ils peuvent réellement ou théoriquement dériver (*Berthelot*) :

$$\underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2} + 6HI = \underset{\text{Hydrure de butyle.}}{C^4H^{10}} + 2H^2O + 6I$$

Tous fournissent les aldéhydes qui leur correspondent si l'on distille leurs sels de chaux avec les formiates alcalins ou alcalino-terreux (*Piria*) :

$$\underset{\text{Butyrate de chaux.}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} + \underset{\text{Formiate de chaux.}}{(CHO^2)^2Ca} = \underset{\text{Aldéhyde butyrique.}}{2C^4H^8O} + \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{2CO^3Ca}$$

Ces mêmes acides régénèrent des alcools de même nombre d'atomes de carbone qu'eux, lorsqu'on les réduit, ou mieux lorsqu'on réduit leurs chlorures anhydres par l'hydrogène naissant :

$$\underset{\text{Chlorure de butyrile.}}{C^4H^7O \cdot Cl} + 4H = \underset{\text{Alcool butylique.}}{C^4H^{10}O} + HCl$$

Le courant de la pile décompose les sels alcalins des acides gras en donnant l'hydrocarbure saturé correspondant à l'alcool homologue supérieur d'un degré de l'alcool d'où dériverait par son oxydation normale l'acide décomposé :

$$\underset{\text{Propionate de potasse.}}{2(C^3H^5O^2 \cdot K)} + 2H^2O = \underset{\text{Diéthyle ou hydrure de butyle.}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}} + \underset{\text{Bicarbonate de K.}}{2CO^3KH} + H^2$$

Dans cet exemple on voit que le radical éthyle, qui existe en puissance dans la molécule d'acide propionique $C^2H^5\text{-}CO^2H$, se double pour donner du diéthyle ou hydrure de butyle normal.

Lorsque les sels alcalins ou alcalino-terreux des acides gras sont introduits dans l'économie, ils s'y brûlent, ainsi que l'a découvert depuis longtemps déjà Woehler. Leur potasse, leur soude ou leur chaux passe à l'état de carbonate qu'on retrouve dans les urines dont ces bases augmentent ainsi l'alcalinité ; le reste de la molécule est oxydé totalement ou partiellement.

Voici les équations des trois phases de cette oxydation :

1° $$2C^5H^9KO^2 + 2O = 2C^4H^8O + CO^3K^2 + H^2O$$
Valérate de potasse. — Aldéhyde butyrique.

2° $$C^4H^8O + O = C^4H^8O^2$$
Aldéhyde butyrique. — Acide butyrique.

3° $$C^4H^8O^2 + 10O = 4CO^2 + 4H^2O$$
Acide butyrique. — Acide carbonique. — Eau.

Il nous reste maintenant à exposer l'histoire de chacun des acides gras. L'étude déjà faite de l'acide acétique simplifiera beaucoup cette tâche.

### ACIDE FORMIQUE

$CH^2O^2$ ou $H\text{-}CO^2H$

**Origine.** — Entrevu au milieu du dix-huitième siècle, l'acide formique fut définitivement analysé par Liebig en 1832. Deux ans après Dumas et Péligot montrèrent qu'il se rattache méthodiquement à l'alcool méthylique.

M. Berthelot l'a obtenu par synthèse totale en unissant l'oxyde de carbone aux éléments de l'eau en présence des alcalis. Voici son expérience :

Dans ce ballon scellé nous avons chauffé une centaine d'heures, à 100°, de l'oxyde de carbone, de l'eau et de l'hydrate de baryte. Ouvrons-le maintenant ; nous constaterons que le vide s'y est fait. Dans la liqueur qu'il contient, précipitons la baryte par l'acide sulfurique en léger excès et filtrons; l'acide formique restera en solution. Il suffira pour le séparer de distiller la liqueur. Il s'est produit d'après l'équation :

$$2CO + BaH^2O^2 = (CHO^2)^2\overset{''}{Ba}$$
Formiate de Ba.

Pour simplifier nous pourrions écrire :

$$CO + H^2O = CO^2H^2$$
Oxyde de carbone. — Eau. — Acide formique.

L'action de l'eau sur l'acide cyanhydrique en présence des acides minéraux donne aussi naissance à de l'acide formique (*Pelouze*) :

$$CAzH + 2H^2O + HCl = CH^2O^2 + AzH^3, HCl$$

Enfin l'on sait que le même acide résulte de l'oxydation de l'alcool méthylique, ou de la destruction du chloral par les alcalis.

L'acide formique se rencontre dans les tissus des animaux et des plantes : chez les fourmis rouges, d'où Fischer et Margraf l'ont extrait les premiers; dans les feuilles de pin et de sapin dont ces insectes font en partie leur nourriture; dans la sueur et le sang humain ; dans de

petites ampoules qui sont à la base des piquants de l'ortie brûlante, etc...

**Préparation.** — On préparait l'acide formique, il y a quelques années encore, en distillant un mélange d'amidon (10 p.), de peroxyde de manganèse (35 p.) et d'acide sulfurique (30 p.). La liqueur était saturée de carbonate de plomb; le formiate de plomb cristallisait. On en retirait l'acide formique comme il sera dit plus bas (*Dœbereiner*).

M. Berthelot a donné un procédé plus avantageux. Il est fondé sur le dédoublement de l'acide oxalique en acides carbonique et formique sous l'influence de la glycérine.

On a introduit dans cette cornue 500 grammes de glycérine, et l'on y verse peu à peu 250 grammes d'acide oxalique cristallisé $C^2H^2O^4,2H^2O$. On chauffe au bain d'huile tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, et l'on ajoute seulement alors une nouvelle quantité d'acide oxalique, et ainsi de suite. De l'acide formique à 50 ou 60 pour 100 distille ainsi dans le récipient sans qu'on ait besoin de renouveler la glycérine.

Cette décomposition de l'acide oxalique se fait suivant l'équation :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = CO^2 + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}$$

On verra plus loin que la glycérine donne avec l'acide formique naissance à un éther instable qui se décompose au fur et à mesure au cours de cette réaction.

Si l'on veut obtenir l'acide formique monohydraté, on prépare d'abord du formiate de plomb cristallisé en traitant l'acide aqueux par de la litharge, on sèche ce formiate, on le place dans un tube ouvert aux deux bouts chauffé au bain d'huile à 120°, et l'on fait circuler dans ce tube un courant d'hydrogène sulfuré. L'acide formique mis en liberté est recueilli dans de la glace. Il s'est produit suivant l'équation :

$$(CHO^2)^2Pb + H^2S = 2CH^2O^2 + PbS$$

On peut obtenir aussi l'acide monohydraté en distillant l'acide aqueux concentré avec de l'acide borique sec et pulvérisé.

**Propriétés.** — A l'état pur l'acide formique est un liquide incolore, mobile, fumant à l'air, très corrosif lorsqu'il touche la peau; son odeur aigre rappelle à la fois celle des acides acétique et chlorhydrique. Sa densité à 0° est de 1,222. Il bout à 104°. Il cristallise à 0° et fond à + 8°,5. Il est miscible à l'eau et à l'alcool. Il est très facilement entraîné de ses dissolutions par la vapeur d'eau.

La chaleur le décompose lentement, vers 260°, en eau et oxyde de carbone :

$$CH^2O^2 = CO + H^2O$$

L'acide sulfurique lui fait subir la même transformation, un peu au-dessous de 100°.

Les agents oxydants le convertissent en eau et acide carbonique. Cet acide réduit à chaud, même en liqueur acide, les sels des oxydes aisément décomposables par la chaleur et le bichlorure de mercure qu'il transforme en calomel.

On n'a pu obtenir encore ni l'anhydride formique $(CHO)^2O$, ni le chlorure de formyle CHOCl.

**Formiates.** — Les formiates sont le plus souvent neutres et répondent à la formule générale $CHRO^2$ ; il existe quelques formiates acides $CHRO^2, CH^2O^2$. Ils sont tous solubles, mais toutefois moins que les acétates. Ils *réduisent aisément à chaud les sels d'argent et de mercure après les avoir précipités ;* cette réaction très sensible sert à les caractériser.

Le *formiate de soude* $CHO^2Na, H^2O$ est très soluble.

Le *formiate de zinc* $(CHO^2)^2Zn, H^2O$ est très peu soluble à froid.

Le *formiate de plomb neutre* $(CHO^2)^2Pb$ forme des aiguilles rhombes, brillantes, solubles dans 20 parties d'eau froide. On connaît les sels basiques suivants : $(CHO^2)^2Pb, PbO$ et $(CHO^2)^2Pb, 2PbO$.

## ACIDE PROPIONIQUE

$C^3H^6O^2$

Il a été découvert par Gottlieb dans les produits de l'action des alcalis sur les hydrates de carbone. On le rencontre dans l'acide pyroligneux provenant de la distillation du bois. Dumas, Malaguti et Le Blanc en ont fait les premiers la synthèse en décomposant le nitrile propionique par l'eau additionnée d'alcalis :

$$\underset{\text{Pseudocyanure d'éthyle.}}{C^3H^5Az} + KHO + H^2O = \underset{\text{Propionate de potasse.}}{C^3H^5KO^2} + AzH^3$$

L'acide propionique est un liquide huileux, d'odeur de chaux aigre, bouillant à 141°.

## ACIDES BUTYRIQUES

$C^4H^8O^2$

On connaît deux acides butyriques. L'*acide normal* et l'*acide isobutyrique* (Voir le tableau, p. 192).

L'*acide butyrique normal* est le plus important. Il a été signalé par M. Chevreul dans le beurre où il existe à l'état d'éther glycérique. Il fait partie de beaucoup de sécrétions animales; il se produit pendant la putréfaction de la viande et dans plusieurs fermentations. Il résulte de l'oxydation directe de l'alcool butylique normal.

Un bacille spécial, le *bacillus amylobacter* (fig. 47), jouit de la propriété de transformer directement le glucose, l'amidon et la cellulose elle-même en acide butyrique :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2} + 2CO^2 + 2H^2$$

Ce même bacille transforme plus aisément encore l'acide lactique et les lactates en acide butyrique :

$$\underset{\text{Lactate de calcium.}}{2\left[(C^3H^5O^3)^2Ca\right]} + H^2O = \underset{\text{Butyrate de calcium.}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} + CO^3Ca + 3CO^2 + 4H^2$$

**Préparation.** — On verse dans un grand vase 100 parties de sucre dissous dans 1000 parties d'eau dans laquelle on a délayé 10 parties de fromage blanc; on ajoute 100 parties de craie en poudre et l'on maitient ce mélange à 40°. Au bout de quelques jours le mélange se prend en une masse de lactate de chaux qui se reliquéfie plus tard, dégage de l'hydrogène et se transforme en butyrate de chaux mêlé d'un peu d'acétate et de caproate. On filtre, et l'on évapore la liqueur; le butyrate de chaux, moins soluble, se précipite peu à peu; on l'enlève à mesure, on le dissout dans la moindre quantité d'eau possible et on le décompose par l'acide sulfurique. L'acide butyrique vient alors surnager; on le rectifie par distillation fractionnée et l'on recueille la partie bouillant vers 163°.



Fig. 47. — *Bacillus amylobacter.*

**Propriétés.** — C'est un liquide huileux, incolore, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther. Son odeur est acide, désagréable et tenace. Sa densité à 0° est de 0,988. Il bout à 163°.

L'acide nitrique ou le permanganate de potasse le transforment en acide succinique :

$$C^4H^8O^2 + 3O = C^4H^6O^4 + H^2O$$

La distillation du butyrate de chaux donne une acétone, la *butyrone* $C^7H^{14}O$ (*Chancel*).

L'*acide isobutyrique* s'obtient au moyen du cyanure isobutyrique et de la potasse. Il bout à 154°.

## ACIDES VALÉRIANIQUES

$C^5H^{10}O^2$

On connaît trois acides valériques ou valérianiques correspondant chacun à des alcools primaires.

Le premier est l'*acide valérique normal*, qu'on obtient en détruisant par la potasse le cyanure de butyle normal. Il a pour constitution $CH^3\text{-}(CH^2)^3\text{-}CO^2H$. Il bout à 184°.

L'*acide isopropylacétique* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$ est l'acide butyrique que l'on rencontre tout formé dans la valériane et qui correspond à l'alcool amylique inactif. C'est le plus important des acides valériques et le seul dont nous nous occuperons ici avec détail.

Enfin l'acide *triméthylacétique* $(CH^3)^3\equiv C\text{-}CO^2H$, dérive du cyanure de butyle tertiaire.

### ACIDE VALÉRIQUE DE LA VALÉRIANE

(Syn. : *Acide isopropylacétique*, *phocénique*, *delphinique*)

M. Chevreul le découvrit en 1817 dans l'huile de marsouin. Peutz et Grote le signalèrent dans la valériane; Dumas et Stas l'obtinrent les premiers, en 1840, par l'oxydation de l'alcool amylique.

**Préparation.** — 1° *Par l'alcool amylique :* On mélange 1 partie d'alcool amylique, 1 partie d'eau et 3 parties d'acide sulfurique, auxquelles on ajoute peu à peu une bouillie de 2 parties 1/2 de bichromate et de 4 à 5 parties d'eau. Après chaque addition de bichromate on chauffe avec précaution; on recohobe et l'on fait bouillir enfin dans un appareil à reflux. On obtient ainsi un mélange d'acide valérique, d'aldéhyde et d'éther valéramylique. On traite la liqueur distillée par un alcali qui s'empare de l'acide et laisse surnager les éthers et l'aldéhyde. La solution alcaline, décomposée par un acide minéral, fournit l'acide valérique. On sépare les portions bouillant vers 178°. On y trouve toujours un peu d'acide butyrique, produit secondaire de la réaction.

2° *Par la racine de valériane :* Pour extraire l'acide valérique de cette racine, on ajoute à 500 grammes de cette racine 2 litres 1/2 d'eau et l'on oxyde l'aldéhyde valérique qui accompagne l'acide dans la racine de valériane par un mélange de 50 gr. d'acide sulfurique et de 30 gr. de bichromate de potasse. En distillant alors, l'acide valérique préexistant et celui qui s'est formé passent entraînés par la vapeur d'eau.

**Propriétés.** — C'est un liquide huileux, incolore, d'une odeur acide désagréable et persistante. Sa densité est de 0,955. Il bout à 178°. Il est

fort peu soluble dans l'eau. Les valérianates ont une odeur à la fois aromatique et fétide; leur saveur est douce. Ceux des métaux lourds sont peu solubles ou insolubles.

Le *valérianate d'ammoniaque* $C^5H^9(AzH^4)O^2$, est un sel déliquescent qui s'obtient en saturant par le gaz ammoniac l'acide placé dans une soucoupe sous une cloche. Il est employé en médecine comme antispasmodique.

Le *valérianate de zinc* $(C^5H^9O^2)^2Zn''$ se prépare en saturant l'acide par le carbonate de zinc. Il forme des lamelles nacrées, solubles dans 90 parties d'eau froide. Il se dissocie par l'ébullition.

Comme celui d'ammoniaque, le valérianate de zinc est souvent utilisé dans les maladies nerveuses : la chorée, l'épilepsie, mais surtout l'hystérie.

### ACIDES CAPROÏQUES

$C^6H^{12}O^2$

Il en existe plusieurs isomères. Le premier connu fut découvert par M. Chevreul, dans le beurre; il se retrouve aussi dans l'huile de coco, les fruits du *Gingko biloba*.

Il est huileux, bout à 205°, et possède une densité de 0,945 à 0°.

### ACIDES ŒNANTHYLIQUES; CAPRYLIQUES; PÉLARGONIQUES; CAPRIQUES; LAURIQUES; MYRISTIQUES.

$C^7H^{14}O^2$ ; $C^8H^{16}O^2$ ; $C^9H^{18}O^2$ ; $C^{10}H^{20}O^2$ ; $C^{12}H^{24}O^2$ ; $C^{14}H^{28}O^2$

L'**acide œnanthylique** se produit dans l'oxydation de l'œnanthol, aldéhyde qui résulte de la distillation sèche de l'huile de ricin. Il bout à 224°.

L'**acide caprylique** existe dans le beurre, l'huile de coco. Il est solide, fond à 15° et bout à 236°.

L'**acide pélargonique** existe dans l'essence du *Pelargonium roseum*. Il se forme aussi par oxydation de l'essence du *Ruta graveolens*. Il fond à 12°,5 et bout à 254°.

L'**acide caprique** ou **rutique** s'obtient en oxydant la même essence. Chevreul l'a aussi séparé des acides provenant de la saponification du beurre. Il fond à 30° et bout à 270°.

L'**acide laurique** ou **laurostéarique** existe à l'état de *glycéride* ou d'*éther de la glycérine* dans les baies de laurier, les fèves *pichurim*, l'huile de coco. Il fond à 44°.

L'**acide myristique** existe dans le beurre de muscade, de coco, l'huile de croton, le beurre de vache. Il fond à 54°.

### ACIDE MARGARIQUE OU PALMITIQUE

$C^{16}H^{32}O^2$

Cet acide a été découvert, en 1820, par M. Chevreul, dans un grand nombre de corps gras naturels, et par Frémy dans l'huile de palme, d'où son nom d'*acide palmitique*. Il existe dans les graisses d'homme, de bœuf, de mouton, de porc, de jaguar, d'oie; les huiles de dauphin, de morue, le blanc de baleine, la cire d'abeille.... C'est le seul acide gras solide que l'on retrouve quand on soumet les viandes des mammifères à la fermentation bactérienne (*A. Gautier* et *Etard*).

**Préparation.** — On saponifie l'huile de palme par de la potasse; le savon est dissous dans l'eau et décomposé par un acide. L'acide palmitique vient surnager. On le purifie par une série de cristallisations dans l'alcool jusqu'à ce que son point de fusion reste constant à 62°.

**Propriétés.** — L'acide margarique est solide, blanc, formé de paillettes nacrées fusibles à 62°. Il peut distiller dans le vide, mais en se décomposant faiblement.

Il entre dans la composition des savons et des bougies ordinaires.

L'*acide heptadécylique*, fusible à 60 degrés $C^{17}H^{34}O^2$, est souvent à tort confondu avec l'acide margarique.

### ACIDE STÉARIQUE

$C^{18}H^{36}O^2$

Cet acide, découvert en 1811, par Chevreul, dans les graisses animales et végétales où il existe à l'état d'éther neutre de la glycérine, est le plus important des acides gras.

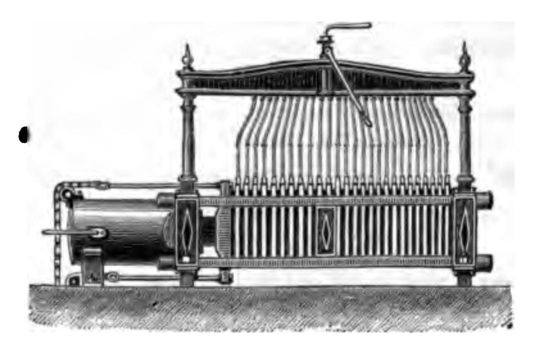


Fig. 48. — Presse hydraulique pour extraire les acides gras à chaud.

**Préparation.** — L'acide dit *stéarique* du commerce est obtenu en chauffant vers 170°, à l'autoclave, les corps gras ordinaires mélangés de 2 à 3 p. 100 de leur poids de chaux et d'une certaine quantité d'eau. La glycérine, unie aux acides gras sous forme d'éthers, est mise en liberté par la chaux; les acides se combinent à cette base et donnent des sels calcaires qu'on sépare et qu'on décompose par l'acide sulfurique. Les acides gras viennent surnager. Pour les purifier on les

distille vers 300° dans de la vapeur d'eau surchauffée qui les entraîne et les blanchit.

Quelle que soit leur nature on peut encore décomposer les corps gras, à la température de 90° environ, par l'acide sulfurique concentré. Dans ce but, on fait arriver à la fois 50 kilos de corps gras et 15 kilos d'acide sulfurique dans une caisse doublée de plomb; on agite au râteau jusqu'à ce que la masse tourne au noir, indice qu'il s'est formé les acides sulfoglycérique et sulfogras. On verse alors le tout dans une grande masse d'eau à 100°. Les acides gras, produits de cette décomposition, viennent surnager. Ils sont bruns; mais on les purifie en les lavant et les distillant ensuite dans de la vapeur d'eau surchauffée à 350 ou 375°.

Ce procédé, découvert par MM. Chevreul, Fremy, Dubrunfaut et appliqué par divers industriels (Wilson, Masse, Knab), s'applique à tous les corps gras, même les plus complexes, et à tous les résidus gras.

Pour obtenir, avec le mélange d'acides gras dérivés des graisses animales et qui fond de 40° à 44°, le mélange d'acides, fusible de 55 à 58°, destiné à faire les bougies stéariques, on coule l'acide brut dans des moules ou dans des sacs de crin, et l'on soumet les pains ainsi obtenus, d'abord à froid, puis vers 40 à 50°, à une forte pression hydraulique (fig. 48). Le liquide qui s'écoule est de l'acide oléique impur $C^{18}H^{34}O^2$. La partie solide restant est un mélange fusible entre 54 à 58° d'acides margarique et stéarique. Pour en faire des bougies, on le fond et on le verse dans des moules cylindriques dont l'axe est occupé par la mèche tendue (fig. 49).



Fig. 49. — Appareil américain pour le moulage des bougies.

Avec cet acide brut on peut préparer l'acide stéarique pur; il suffit de le faire cristalliser dans de l'alcool, et de ne recueillir que les parties fusibles à 70°.

**Propriétés.** — L'acide stéarique forme de minces cristaux nacrés enchevêtrés, fusibles à 70°; complètement insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et dans huit fois leur poids d'éther froid.

Tout les stéarates sont insolubles dans l'eau, sauf les stéarates alcalins. On connaît un *stéarate neutre de potasse* $C^{18}H^{35}KO^2$ et un *bistéarate*

$C^{18}H^{35}KO^2, C^{18}H^{36}O^2$. Le stéarate potassique neutre s'obtient en traitant l'acide stéarique par le quart de son poids de potasse solide. Les autres stéarates en dérivent par double décomposition.

### SAVONS

Les savons sont les sels qui résultent de l'union des bases aux acides gras retirés des matières grasses. On a dit que les acides des corps gras sont le plus généralement les acides margarique $C^{16}H^{32}O^2$, stéarique $C^{18}H^{36}O^2$ et oléique $C^{18}H^{34}O^2$. Ce dernier n'appartient pas à la série des acides gras proprement dits qui répondent tous à la formule générale $C^nH^{2n}O^2$, mais à une série isologue voisine en $C^nH^{2n-2}O^2$.

Les savons à base d'alcalis sont seuls solubles. Ce sont ceux qui servent exclusivement aux usages journaliers. Les savons de potasse sont mous, ceux de soude durs; on les utilise pour le savonnage domestique.

Les matières grasses les plus employées pour fabriquer les savons sont les huiles d'olive, d'amande, d'arachide, de césame, de coco, de palme, de navette, d'œillette, de chènevis, les graisses de mouton, bœuf, porc, cheval, et jusqu'aux beurres, aux huiles de poisson et aux corps gras restant comme résidus de diverses industries.

On fabrique les savons de la manière suivante. Dans de grandes chaudières de tôle on chauffe d'abord à l'ébullition de la lessive faible de soude marquant 10° B$^é$. On y introduit peu à peu, et en agitant, le corps gras à saponifier, à raison de 6000 kilos d'huile pour 51 hectolitres de lessive. Quand la masse est *liée*, on termine la saponification en ajoutant de la lessive plus forte à 18° ou 20° B$^é$. On continue à faire bouillir jusqu à ce que le tout soit homogène (*empâtage*). On sépare alors le savon de l'eau avec laquelle il est intimement mêlé en ajoutant de la lessive de soude faible et salée (*relayage*). Le savon, qui est insoluble dans cette liqueur, se sépare et vient surnager. On décante la lessive inférieure contenant la glycérine et l'excès de lessive.

Après cuisson complète dans de nouvelles lessives salées, le savon est fait. Il est devenu d'un bleu foncé; cette couleur est due à l'interposition dans sa masse d'un savon d'alumine et de fer mêlé de sulfure : ce fer provient en partie de la soude. Pour blanchir le savon, on liquéfie de nouveau la masse chaude en la brassant avec de petites quantités de lessive. Quand elle est devenue homogène, on la maintient chaude, les sels alumino-ferriques insolubles se précipitent et la masse se décolore. Il ne reste plus qu'à couler le savon dans des moules ou *mises*. Dès qu'il est refroidi, on le découpe en briques de 15 à 20 kilos qu'on laisse sécher.

Marseille produit à elle seule plus de 60 millions de kilogrammes de ces excellents savons.

Les savons qui se couvrent d'efflorescences salines sont souvent faits à température assez basse et avec du *sel de soude* ou carbonate sodique et non avec de la soude caustique. Généralement on emploie dans ce dernier cas de l'huile de palme. Ces savons contiennent l'alcali en partie non combiné, et une proportion notable d'eau (75 pour 100 environ).

Les savons de toilette sont à base de soude ou de potasse. Généralement ils sont faits avec des huiles fines d'olive, de palme, de coco. On y incorpore souvent des matières mucilagineuses : décoction de panama, lichen, glycérine, etc. On les bat à l'air pour les rendre blancs et légers, on les aromatise, etc. On fait aussi des savons contenant des matières médicamenteuses, telles que : goudrons, phénol, thymol, sels mercuriels, etc.

Quelquefois on supprime dans la préparation industrielle la précipitation du savon par les lessives salées. Le savon contient alors la glycérine correspondant aux acides gras primitifs, l'eau et la lessive en excès. Tel est le cas du *savon mou* de potasse, et du *savon amygdalin* du *Codex* qui se fait avec l'hydrate de soude et l'huile d'amandes douces. Ces savons peuvent contenir et contiennent souvent une quantité d'eau supérieure à 50 pour 100.

L'*emplâtre simple* des pharmaciens est un *savon de plomb* qu'on obtient en mélangeant une partie d'huile d'olive, une partie d'axonge, une partie de litharge et deux parties d'eau. On place sur un feu doux, et l'on malaxe sans cesse avec une large spatule, en ajoutant de l'eau de temps en temps, jusqu'à ce que le mélange soit bien emplastique.

Les *savons de cuivre* servent à imperméabiliser certaines étoffes. Il ne suffirait pas pour obtenir leur imperméabilisation de les tremper successivement dans un sel de cuivre, puis dans une solution d'un savon soluble.

## ACIDE CÉROTIQUE — ACIDE MÉLISSIQUE

$C^{27}H^{54}O^2$ — $C^{30}H^{60}O^2$

**Acide cérotique.** — L'*acide cérotique*, appelé d'abord *cérine*, est un acide soluble dans l'alcool chaud, qui se rencontre à l'état libre dans la cire d'abeilles. On le trouve sous forme d'éther dans celles de Chine et de Carnauba. Il correspond à l'alcool cérotique, $C^{27}H^{56}O$, dont l'éther, $C^{27}H^{55}(C^{27}H^{53})O^2$, constitue la cire de Chine. Il peut donc s'obtenir soit par saponification de cette cire, soit par oxydation de l'alcool cérotique. Il prend aussi naissance lorsqu'on oxyde la paraffine par l'acide nitrique. Cet acide fond à 89°.

**Acide mélissique.** — Il a été préparé en 1848 par Brodie, en oxydant l'alcool mélissique de la cire d'abeilles. Il fond à 89°.

# QUINZIÈME LEÇON

ALCOOLS MONOBASIQUES ET DIATOMIQUES. — ALCOOL ALLYLIQUE ET MENTHOL

Tous les alcools que nous avons étudiés jusqu'ici sont remarquables par ce caractère commun qu'ils sont saturés, c'est-à-dire qu'on ne peut agir sur eux que par soustraction ou par substitution, jamais par addition directe d'un corps élémentaire. Ils peuvent tous dériver, en effet de la substitution du radical OH à un atome H dans les hydrocarbures saturés $C^nH^{2n+2}$, et sont saturés comme leurs hydrocarbures fondamentaux.

Mais on conçoit que la substitution d'un oxhydrile OH à un atome d'hydrogène puisse se faire dans un hydrocarbure *non saturé* tel que $C^2H^4$, $C^3H^6$, $C^4H^8$, etc., en un mot, dans un hydrocarbure diatomique, et qu'on puisse obtenir ainsi des termes tels que $C^2H^3(OH)$... $C^3H^5(OH)$... alcools *non saturés* et *diatomiques* comme les hydrocarbures dont ils dérivent. Le degré de saturation de la molécule n'aura pas changé par cette substitution d'un radical monoatomique à un élément de même atomicité, et si l'hydrocarbure est apte à se saturer par 2 atomes H ou Cl, il devra en être de même de l'alcool correspondant.

On conçoit aussi qu'une substitution de OH à H se fasse dans un hydrocarbure tétratomique tel que $C^2H^2$... $C^3H^4$... $C^4H^6$. Les alcools dérivant de cette substitution, tels que $C^3H^3(OH)$ ou $C^4H^5(OH)$, seront tétratomiques comme les hydrocarbures auxquels ils correspondent.

De ces substitutions peuvent donc résulter des alcools incomplets ou non saturés. Nous allons nous occuper d'abord des alcools biatomiques.

## ALCOOLS MONOBASIQUES BIVALENTS

On ne peut encore aujourd'hui citer sûrement dans cette série que l'alcool allylique $C^3H^6O$, et le menthol $C^{10}H^{20}O$, qui paraît être lui-même un alcool diatomique tertiaire.

### ALCOOL ALLYLIQUE

$C^3H^6O$

Cet alcool est remarquable par les propriétés caractéristiques suivantes : 1° Il s'unit à deux atomes d'hydrogène (action de la potasse) pour donner un alcool saturé, l'*alcool propylique* :

$$C^3H^6O + H^2 = C^3H^8O$$

2° Deux atomes de chlore ou de brome, l'acide hypochloreux, le chlorure d'iode se combinent à l'alcool allylique ou à ses éthers, pour former directement des combinaisons saturées :

$$C^3H^5Br + Br^2 = C^3H^5Br^3$$

Bromure d'allyle. — Tribromure d'allyle.

$$C^3H^5Cl + HOCl = C^3H^5Cl^2(OH)$$

Chlorure d'allyle. — Acide hypochloreux. — Oxybichlorure d'allyle.

Ce sont là des propriétés qui indiquent la diatomicité de cet alcool et que nous n'avons pas rencontrées dans les alcools saturés précédents. Elles n'excluent pas, du reste, celles plus générales qui caractérisent la grande classe des *alcools*, propriétés que nous avons plus haut signalées.

**Historique et préparation.** — *L'alcool allylique et ses éthers* ont été découverts en 1844, par Wertheim dans les essences d'ail et de moutarde. Il reconnut que la première était surtout constituée par le sulfure d'un alcool spécial, l'alcool de l'ail ou allylique, et la seconde par du sulfocyanate d'allyle. En 1855, MM. Berthelot et de Lucca donnèrent le moyen de reproduire les corps de cette série en partant de la glycérine.

Les composés allyliques peuvent donc être obtenus soit en partant de l'essence d'ail naturelle $(C^3H^5)^2S$, soit en partant de la glycérine. Ce dernier procédé est le seul usité aujourd'hui. Pour transformer la glycérine en iodure d'allyle, on la dessèche bien et on la chauffe dans une cornue spacieuse avec son poids de biiodure de phosphore. Il se fait un peu de propylène mais la principale partie passe à l'état d'iodure d'allyle qui distille. Cette réaction est exprimée par l'équation :

$$(C^3H^5)'''(OH)^3 + PI^2 = PO^3H^3 + C^3H^5I + I$$

Glycérine. — Iodure d'allyle.

L'iodure d'allyle est un éther d'une odeur irritante, que la lumière altère assez rapidement. Il bout à 101°. Il sert à obtenir par double décomposition les autres composés de l'allyle.

Mais on peut arriver directement à l'alcool lui-même, comme l'ont observé les premiers MM. Tollens et Webber, en soumettant la glycérine à l'action de l'acide oxalique. On chauffe la glycérine avec son poids d'acide oxalique cristallisé; jusqu'à 190° il distille surtout de l'acide formique; mais ensuite, et jusqu'à 260°, il passe de l'alcool allylique et du formiate d'allyle. On sèche le produit distillé au carbonate de potasse et on le rectifie sur de la potasse caustique. On peut recommencer l'opération jusqu'à trois et quatre fois, dans le résidu du ballon ajouter une nouvelle quantité d'acide oxalique et recommencer la distillation.

Dans cette réaction, la glycérine se décompose en se transformant

d'abord en éther formique très instable, puis en alcool allylique, suivant les équations :

1° $C^3H^8O^3 + C^2H^2O^4 = C^3H^7O^3(CHO) + CO^2 + H^2O$
Glycérine. Acide oxalique. Monoformine.

et

2° $C^3H^7O^3(CHO) = CO^2 + H^2O + C^3H^5 \cdot OH$
Monoformine glycérique. Alcool allylique.

**Propriétés.** — L'alcool allylique est un liquide mobile, incolore, d'odeur spiritueuse, piquante et alliacée. Il bout à 96°. Sa densité est de 0,871. Il se mélange à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Nous avons dit plus haut qu'il s'unit, quoique difficilement, à l'hydrogène naissant pour donner de l'alcool propylique.

Il possède tous les caractères d'un alcool primaire. En effet : sous l'influence des acides minéraux ou organiques ce corps s'éthérifie et forme des combinaisons correspondant aux éthers des alcools ordinaires. Ainsi :

$$C^3H^5 \cdot OH + HI = C^3H^5I + H^2O$$
Alcool allylique. Acide iodhydrique. Iodure d'allyle.

ou

$$C^3H^5I + C^2H^3O \cdot OAg = AgI + C^3H^5 \cdot O \cdot C^2H^3O$$
Iodure d'allyle. Acétate d'argent. Acétate d'allyle.

L'*oxyde d'allyle* $C^3H^5.O.C^3H^5$, correspondant à l'oxyde éthyle, s'obtient lorsqu'on fait agir l'iodure d'allyle sur un allylate alcalin :

$$C^3H^5I + C^3H^5 \cdot O \cdot Na = NaI + (C^3H^5)^2O$$

L'alcool allylique, comme l'alcool ordinaire, s'oxyde pour donner successivement l'*aldéhyde allylique* ou *acroléine*, et l'*acide acrylique* correspondant à l'acide acétique :

1° $C^3H^6O + O = C^3H^4O + H^2O$
Alcool allylique. Acroléine.

2° $C^3H^6O + O^2 = H^2O + C^3H^4O^2$
Alcool allylique. Acide acrylique.

L'alcool allylique est donc bien un alcool primaire et sa constitution est exprimée par le schéma :

$$CH^2 = CH - CH^2 \cdot OH$$

### SULFURE D'ALLYLE

$(C^3H^5)^2S$

Il forme la partie principale de l'essence d'ail qui contient en outre un peu d'oxyde d'allyle $(C^3H^5)^2O$. Wertheim a obtenu le premier cet

éther dans la distillation de l'ail et de diverses parties d'un grand nombre d'asphodélées et de crucifères. On l'obtient artificiellement et en quantité, en traitant le sulfure de potassium par l'iodure d'allyle :

$$2C^3H^5I \quad + \quad K^2S \quad = \quad (C^3H^5)^2S \quad + \quad 2KI$$

Il suffit de verser goutte à goutte l'iodure d'allyle dans une solution alcoolique concentrée de ce sulfure et de distiller au bain d'huile après quelques heures de digestion vers 80°. Le sulfure d'allyle bout à 148 degrés. Cinquante kilos d'ail en fournissent environ 100 grammes.

### ISOSULFOCYANATE D'ALLYLE OU SULFOCARBIMIDE ALLYLIQUE

$C^3H^5-Az=CS$

Cet éther constitue l'essence de moutarde noire. Il ne préexiste pas dans la graine, mais il se produit lorsque, délayant la farine dans l'eau tiède, on met en contact un ferment, la *myrosine*, qui existe dans la moutarde blanche ou noire, avec un sel de potasse fort complexe auquel Bussy a donné le nom de *myronate de potasse* et qui ne se rencontre que dans la moutarde noire. Ces deux substances sont séparées dans la graine; mais qu'on vienne à ajouter de l'eau tiède à sa farine, la *myrosine* détruira le *myronate de potasse* suivant l'équation :

$$\underset{\text{Myronate de potasse.}}{C^{10}H^{18}AzKS^2O^{10}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Sulfocyanate d'allyle.}}{C^3H^5-Az=CS} + \underset{\text{Bisulfate de potasse.}}{SO^4KH}$$

L'activité de la myrosine, comme celle de beaucoup de ferments, disparaît à 100°. Aussi ne doit-on pas jeter de l'eau bouillante sur la farine de moutarde si l'on veut obtenir son essence et bénéficier de son action irritante, par exemple dans les bains sinapisés.

Il suffit pour préparer l'essence de moutarde naturelle de distiller avec de l'eau la farine de moutarde noire. Mais on peut l'obtenir artificiellement en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le sulfocyanate de potassium préalablement dissous dans l'alcool. Après quelque temps de contact on porte à 100°, on précipite par l'eau, on sèche et l'on distille.

L'isosulfocyanure d'allyle, ou sulfocarbimide allylique, bout à 148°. Il se produit suivant l'équation :

$$\underset{\text{Iodure d'allyle.}}{C^3H^5I} + KS-C{\equiv}Az = KI + \underset{\text{Sulfocarbimide allylique.}}{C^3H^5-Az=CS}$$

On connaît le vrai *sulfocyanate d'allyle;* on l'a obtenu en faisant réagir à 0° le bromure d'allyle sur une solution alcoolique de sulfocyanure de potassium placé dans de la glace. Il bout vers 161° et se transforme aisément en essence de moutarde. Il a pour constitution $C^3H^5\text{-}S\text{-}C{\equiv}Az$.

C'est une essence fort réfringente, soluble dans l'alcool et l'éther, irritant le nez et les yeux, vésicant la peau. Sa densité est de 1,028 à 0°.

### ALDÉHYDE ALLYLIQUE OU ACROLÉINE

$C^3H^4O$

Ce corps fut signalé d'abord par Brandes dans les produits de la décomposition pyrogénée de la glycérine et des corps gras : il fut étudié par Redtenbacher. Il dérive de l'oxydation de l'alcool allylique, dont il constitue l'aldéhyde. Il répond à la constitution $CH^2{=}CH{-}C{\cdot}OH$.

**Préparation.** — Il s'obtient généralement par la déshydratation de la glycérine. Nous plaçons (fig. 50) dans cette cornue A, au bain de sable,

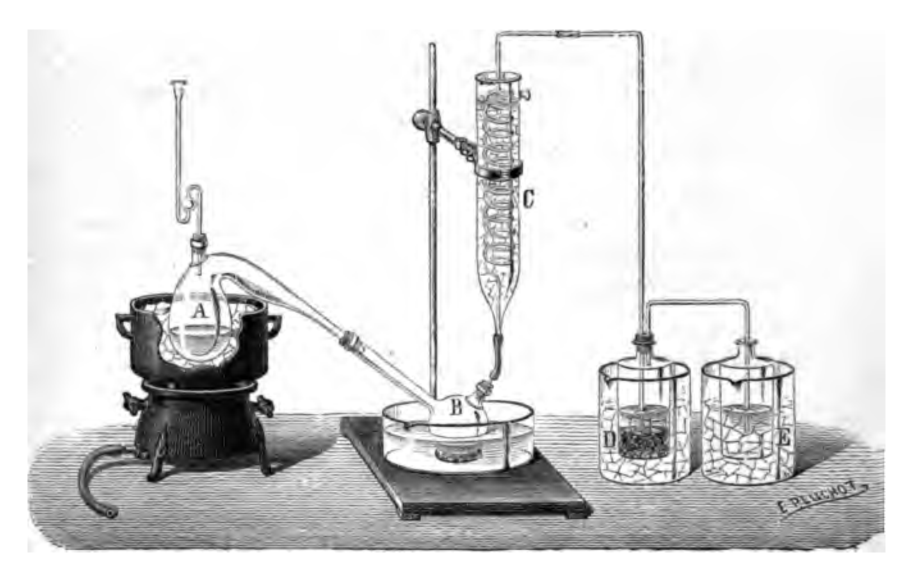



Fig. 50. — Préparation de l'acroléine.

une partie de glycérine et deux parties de bisulfate de potassium sec et nous distillons en recevant les vapeurs d'abord dans un ballon vide, puis dans un mélange réfrigérant D et E. La glycérine se déshydrate suivant l'équation :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} = 2H^2O + \underset{\text{Acroléine.}}{C^3H^4O}$$

L'acroléine brute ainsi préparée est mélangée de beaucoup d'impuretés, entre autres d'acide sulfureux. On la rectifie d'abord sur de l'oxyde de plomb, puis sur du chlorure de calcium sec.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, très réfringent, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, doué d'une odeur très irritante. Il bout à 52°,5.

Il s'unit à l'ammoniaque pour donner l'aldéhydate $CH^2=CH-(OH)(AzH)^2H$. l'hydrogène le transforme en alcool allylique.

En l'oxydant avec précaution on obtient l'acide acrylique $C^3H^4O^2$.

### ACIDE ACRYLIQUE

$C^3H^4O^2$

Cet acide s'obtient lorsqu'on traite l'acroléine par l'oxyde d'argent. On fait cristalliser le sel d'argent dans l'eau bouillante et on le décompose par l'acide chlorhydrique. Il prend aussi naissance, dans la décomposition par la chaleur, de l'*acide hydacrylique* :

$$C^3H^6O^3 = H^2O + C^3H^4O^2$$

Il bout à 140° et fond à 8°. L'hydrogène naissant le transforme en acide propionique :

$$C^3H^4O^2 + H^2 = C^3H^6O^2$$

Les acrylates sont tous solubles. Ils ont la constitution $CH^2=CH-CO\cdot OR'$.

## ALCOOLS EN $C^nH^{2n}O$ HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ALLYLIQUE. MENTHOL

Le seul alcool biatomique qui puisse être ici placé à côté de l'alcool allylique est le *menthol* ou *camphre de menthe* $C^{10}H^{20}O$. Cet alcool menthique paraît être tertiaire, car il a bien plutôt les allures d'un phénol que d'un alcool et ne donne en s'oxydant ni aldéhyde, ni acétone, ni acide.

### MENTHOL

$C^{10}H^{20}O$

Dumas a donné, le premier, la vraie composition du menthol et Openheim a établi sa fonction alcoolique. Il constitue, à l'état presque pur, la partie concrète de l'essence de menthe.

**Propriétés.** — Le menthol forme des prismes incolores brillants, d'une saveur et d'une odeur très forte de menthe poivrée, fusibles à 36°,5, bouillant à 215°, insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'esprit de bois, l'alcool, l'éther, les huiles, déviant à droite le plan de polarisation.

Le menthol s'éthérifie par les acides. On connaît, par exemple, le chlorure de menthyle $C^{10}H^{19}Cl$, éther doué d'une odeur de géranium. On a aussi préparé l'acétate de menthyle $C^{10}H^{19}(C^2H^3O^2)$. Mais par oxydation cet alcool ne donne, avons-nous dit, ni aldéhyde, ni acétone, ni acide. Les déshydratants le transforment en *menthène* $C^{10}H^{18}$ et *dimenthène* $C^{20}H^{36}$

## ACIDES $C^nH^{2n-2}O^2$ DÉRIVANT DES ALCOOLS DIATOMIQUES $C^nH^{2n}O$

Les acides diatomiques principaux en $C^nH^{2n-2}O^2$ sont inscrits dai le tableau suivant :

| NOMS | FORMULES | POINTS D'ÉBULLITION | POINTS DE FUSION | ORIGINE |
|---|---|---|---|---|
| Acide acrylique. . . | $C^3H^4O^2$ | 140° | + 8° | Oxydation de l'acroléine |
| — crotonique . . | $C^4H^6O^2$ | 182° | — 7° | Huile de croton |
| — angélique. . . | $C^5H^8O^2$ | 191° | 45° | Racines d'angélique et de camomille |
| — pyrotérébique. | $C^6H^{10}O^2$ | 210° | — | Distillation de l'acide térébique $C^7H^{10}O^4$ |
| — hypogéique. . | $C^{16}H^{30}O^2$ | — | 35° | Huile d'arachide |
| — oléique . . . | $C^{18}H^{34}O^2$ | — | 14° | Corps gras usuels |
| — érucique. . . | $C^{22}H^{42}O^2$ | — | 33° | Huile de moutarde blanch |
| — brassoléique. . | $C^{22}H^{42}O^2$ | — | — | Colza et moutarde |

### ACIDE ACRYLIQUE
$C^3H^4O^2$

Nous l'avons déjà décrit suffisamment, page 210. C'est le type acides de cette série.

### ACIDE CROTONIQUE
$C^4H^6O^2$

L'huile de *croton tiglium* contient une petite quantité d'acide cro-tonique qu'on sépare par saponification. C'est un liquide hui bouillant à 182°. Il absorbe deux atomes de brome et forme ainsi acide bibromobutyrique. La potasse le décompose en donnant l'acétate et de l'hydrogène. Les crotonates sont solubles.

L'aldéhyde crotonique $C^4H^6O$ peut dériver de l'aldéhyde ordinaire (*Kékulé*) :

$$\underset{\text{Aldéhyde ordinaire}}{2C^2H^4O} = \underset{\text{Aldéhyde crotonique.}}{C^4H^6O} + H^2O$$

Cette aldéhyde donne en s'oxydant un acide $C^4H^6O^2$ qui diffère du pré-cédent. On connait un troisième isomère cristallisé du même acide.

### ACIDE ANGÉLIQUE
$C^5H^8O^2$

Il existe à l'état libre dans la racine d'angélique, et sous forme d'éth dans l'essence de camomille romaine.

La potasse fondante le transforme en acide acétique et propionique :

$$C^5H^8O^2 + 2KHO = C^2H^3KO^2 + C^3H^5KO^2 + H^2$$

On connaît plusieurs isomères de l'acide angélique (acide *méthyl-crotonique*, acide *tiglique*, etc.).

### ACIDE OLÉIQUE

$C^{18}H^{34}O^2$

Cet acide se rencontre dans beaucoup de corps gras usuels. On a vu comment, dans l'industrie, on le sépare des acides stéarique et margarique.

Pour le purifier on en sépare d'abord par le froid la majeure partie des acides gras solides; on transforme la partie incristallisable en oléate alcalin que l'on précipite par l'acétate de plomb. On redissout l'oléate de plomb dans de l'éther et on décompose ce sel par l'acide chlorhydrique sec. L'acide oléique reste en solution: on évapore la solution éthérée et l'on distille l'acide dans le vide.

C'est un liquide incolore, inodore, cristallisable et fusible à 14°. Il est insoluble dans l'eau; soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il s'oxyde à l'air en rancissant et dégageant de l'acide carbonique.

Chauffé seul il se détruit en donnant de l'acide sébacique $C^{10}H^{18}O^4$ et divers acides gras. Par un excès de potasse, il se transforme en acides margarique et acétique :

$$\underset{\text{Oléate de potasse.}}{C^{18}H^{34}O^2} + 2KHO = \underset{\text{Margarate de K.}}{C^{16}H^{31}KO^2} + \underset{\text{Acétate de K.}}{C^2H^3KO^2} + H^2$$

Boudet a remarqué que sous l'influence de l'acide nitreux l'acide oléique se change rapidement en *acide élaïdique*, isomère, fondant à 44°. L'oléine liquide se transforme elle-même ainsi en élaïdine qui ne fond qu'à 33°. Poutet qui a fait cette observation a fondé sur elle un procédé pour reconnaître l'addition des huiles étrangères à l'huile d'olive. On mêle 5 à 6 volumes d'acide nitrique concentré avec un volume de vapeurs nitreuses, et l'on ajoute 2 ou 3 centièmes de ce mélange aux huiles que l'on veut essayer. Après une ou deux heures l'huile d'olive pure est devenue tout à fait dure; au bout d'une demi-heure elle est assez épaisse pour ne plus couler. On doit toujours observer comparativement deux échantillons, dont l'un est de l'huile d'olive authentique. L'addition de 1 centième seulement d'huile d'œillette à l'huile d'olive retarde la solidification de quarante minutes.

Les oléates alcalins sont solubles, tous les autres sont insolubles. Les oléates solubles entrent dans la composition des savons.

# SEIZIÈME LEÇON

ALCOOLS POLYBASIQUES. — FONCTIONS MIXTES. — GLYCOLS

---

## GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCOOLS POLYBASIQUES

Il existe dans les produits naturels des deux règnes vivants un certain nombre de composés, libres ou à l'état de combinaison, sur lesquels on peut constater la propriété caractéristique des alcools, c'est-à-dire l'aptitude à s'éthérifier : tels sont la glycérine, les sucres, la mannite, l'érythrite, etc.... Quelques-uns de ces corps peuvent même s'oxyder et donner ainsi des aldéhydes, des acides, des anhydrides à la façon des alcools primaires. Ces corps appartiennent donc bien à la grande classe des corps organiques que nous avons réunis sous le nom d'alcools.

Mais on a bientôt fait la remarque que *les éthers* produits par l'union d'une molécule de ces substances [1] à une molécule d'un acide monobasique, minéral ou organique, avec élimination d'une molécule d'eau, jouissent de la propriété de pouvoir s'éthérifier eux-mêmes une seconde, une troisième fois, au contact d'une 2$^e$, 3$^e$... molécule d'acide. Ces éthers sont donc tout à la fois *éthers* et *alcools* : éthers, car ils dérivent de l'alcool primitif à la façon des éthers ordinaires; alcools, car ces éthers sont aptes à une nouvelle éthérification, s'unissant à une, deux, *n* molécules d'acide, avec perte d'une, deux, *n* molécules d'eau.

Pour fixer nos idées prenons la glycérine. Elle répond à la formule $C^3H^8O^3$ et peut successivement s'éthérifier trois fois; par exemple, en présence de l'acide acétique on a successivement :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1° | $C^3H^8O^3$<br>Glycérine. | + | $C^2H^4O^2$<br>Acide acétique. | = | $C^3H^7O^3(C^2H^3O)$<br>1$^{er}$ éther acétique de la glycérine. | + | $H^2O$ |
| 2° | $C^3H^7O^3(C^2H^3O)$<br>1$^{er}$ éther acétique de la glycérine. | + | $C^2H^4O^2$<br>Acide acétique. | = | $C^3H^6O^3(C^2H^3O)^2$<br>2$^e$ éther acétique de la glycérine. | + | $H^2O$ |
| 3° | $C^3H^6O^3(C^2H^3O)^2$<br>2$^e$ éther acétique de la glycérine. | + | $C^2H^4O^2$<br>Acide acétique. | = | $C^3H^5O^3(C^2H^3O)^3$<br>3$^e$ éther acétique de la glycérine. | + | $H^2O$ |

Le 3$^e$ éther formé $C^3H^5O^3(C^2H^3O)^3$ est désormais impropre à s'unir de nouveau à une 4$^e$ molécule d'acide acétique avec perte d'eau. Il n'est donc plus alcoolique puisqu'il n'est plus éthérifiable.

[1] Leur poids moléculaire est déterminé par leur densité de vapeur, ou par celle de leurs dérivés directs volatils.

Les corps résultant ainsi de l'union de la glycérine aux divers acides sont bien des éthers, car ils sont aptes à reproduire l'alcool et l'acide primitifs par un phénomène d'hydratation inverse de celui qui leur a donné naissance ; il suffit de les chauffer avec un alcali ou avec de l'eau. L'on a par exemple :

$$\underset{\text{2e éther de la glycérine.}}{C^3H^6O^3(C^2H^3O)^2} + 2H^2O = \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^2H^4O^2}$$

On peut donc représenter la glycérine et les *éthers alcools* qui en dérivent comme de vrais alcools, et les considérer comme dérivant d'hydrocarbures où l'on aurait substitué 2, 3... $n$ fois le radical OH à 2, 3... $n$ atomes d'hydrogène. La glycérine deviendrait ainsi : $C^3H^5(OH)^3$, car elle est trois fois éthérifiable ou trialcoolique.

En adoptant la notation employée pour l'éther acétique de l'alcool ordinaire, $C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^3O$, les trois éthers glycéro-acétiques s'écriraient :

$$C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^3O\\OH\\OH\end{cases} ; \quad C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\OH\end{cases} \quad \text{et} \quad C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases}$$

Puisque ces alcools polybasiques jouissent de la propriété de subir successivement 2, 3, 4... $n$ fois l'éthérification et que la fonction alcoolique est 2, 3, 4... $n$ fois répétée dans une même molécule indissoluble, on conçoit qu'on puisse faire réagir sur elles 2, 3... $n$ molécules d'acides différents et obtenir des éthers mixtes. C'est ce que l'expérience confirme : nous avons chauffé à la température de 120° dans ce matras scellé un mélange à volumes égaux d'acide acétique et de glycérine ; il s'est fait d'abord *l'éther monocétique de la glycérine ou la monacétine :*

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O.OH} = \underset{\text{Monacétine.}}{C^3H^5\begin{cases}O\text{-}C^2H^3O\\OH\\OH\end{cases}} + H^2O$$

Après avoir séparé par distillation l'excès d'acide acétique non combiné nous avons saturé le résidu par l'acide chlorhydrique et chauffé à 130°. Il s'est fait la réaction nouvelle :

$$\underset{\text{Monacétine.}}{C^3H^5\begin{cases}O\text{-}C^2H^3O\\OH\\OH\end{cases}} + HCl = \underset{\text{Acétochlorhydrine.}}{C^3H^5\begin{cases}O\text{-}C^2H^3O\\Cl\\OH\end{cases}} + H^2O$$

Pour constituer cette acétochlorhydrine, une molécule d'acide chlorhydrique s'est unie à l'éther monacétique avec élimination de $H^2O$.

Cet éther acétochlorhydrique de la glycérine est donc fort singulier : à la fois *éther acétique* et *éther chlorhydrique*, mais aussi et en même temps *alcool*, car il conserve encore un OH et peut subir une 3e éthéri-

fication comme l'expérience le confirme. Deux fois *éther*, une fois *alcool*, l'acétochlorhydrine jouit donc d'une *fonction mixte*. La *monochloracétine* $C^3H^5 \begin{cases} OC^2H^3O \\ Cl \\ OH \end{cases}$, encore alcoolique par son côté OH, peut non seulement s'éthérifier, mais encore, si sa constitution est bien celle d'un alcool primaire, perdre $H^2$ et former un aldéhyde, puis absorber O pour donner un acide. De ces réactions résulteront des dérivés qui sont *deux fois éther en même temps qu'aldéhyde* ou *acide*. L'expérience confirme en effet, ces nouvelles déductions théoriques.

Si, conservant comme exemple la glycérine, nous tenons compte à la fois de la triple fonction alcoolique qui nous amène à introduire trois fois le radical OH dans sa formule de constitution, et si nous nous souvenons aussi que presque jamais plusieurs oxhydryles OH ne sont unis dans une molécule au même atome de carbone, nous serons amenés à donner à la glycérine la constitution rationnelle probable :

$$C^3H^5(OH)^3 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH^2-OH \\ CH-OH \\ CH^2-OH \end{array}$$

Comparons cette formule à celle de l'alcool propylique normal et à celle du propylène, nous avons :

| | | |
|---|---|---|
| $CH^3$ | $CH^2-OH$ | $CH^2-OH$ |
| $CH^2$ | $CH^2$ | $CH-OH$ |
| $CH^3$ | $CH^3$ | $CH^2-OH$ |
| [illegible] | Alcool propylique normal. | Glycérine. |

Nous sommes ainsi conduits à supposer que les alcools polyatomiques saturés acycliques dérivent des hydrocarbures saturés de la même série par le remplacement de H par OH autant de fois que la propriété basique ou éthérifiable de ces alcools se révèle dans la molécule.

Si cette conception est adéquate aux faits, on est amené à penser que [illegible] de pro- [illegible] OH [illegible]

[illegible]

[illegible] même [illegible]

Ces *alcools bibasiques* ou *glycols* existent en effet, et jouissent de ces propriétés. Ils ont été prévus en dehors de toute observation de corps naturels analogues, d'après les considérations théoriques précédentes, et ils ont été formés de toutes pièces, en 1856, par Würtz. C'est là une des plus belles conquêtes directement issue de nos théories modernes.

Il a été impossible d'obtenir un glycol stable dérivé du méthane $CH^4$, il faudrait pour fabriquer l'alcool bibasique $CH^2(OH)^2$ unir les deux oxydryles OH au même carbone, et l'on sait que de tels composés, sans être absolument irréalisables, sont d'une extrême instabilité. Il a été relativement facile, au contraire, de produire l'alcool diatomique $C^2H^4(OH)^2$, dérivé de l'éthane $C^2H^6$,

| | |
|---|---|
| $CH^3$ | $CH^2 . OH$ |
| \| | \| |
| $CH^3$ | $CH^2 . OH$ |
| Éthane. | Glycol. |

et un certain nombre d'autres alcools bibasique de même structure.

On comprend de la même façon qu'on puisse former de toutes pièces, ou rencontrer dans les produits naturels, des alcools *tétrabasiques*, *pentabasiques*, *hexabasiques*, etc. Telles seraient les molécules :

$$C^4H^6(OH)^4 \quad \text{et} \quad C^6H^8(OH)^6$$

Ces corps sont connus en effet; ils existent tout formés dans les végétaux. Le premier est l'*érythrite* $C^4H^{10}O^4$, retirée de certains lichens ; le second, la *mannite* $C^6H^{14}O^6$, extraite de la manne de frêne.

En résumé, les alcools polyatomiques ou polybasiques se comportent comme s'ils étaient formés de plusieurs molécules d'alcools monobasiques indissolublement unis. Chacun des membres de la molécule où s'est fait le remplacement d'un atome d'hydrogène par l'oxhydryle dans l'hydrocarbure saturé primitif, est doué de la fonction alcoolique. Sur chacun de ces organes alcooliques de la molécule on peut agir séparément et successivement, et opérer les réactions qui le transformeront en éther, acide, aldéhyde. Cette branche de l'édifice moléculaire jouit en un mot de toutes les aptitudes que nous avons reconnu caractériser la molécule complète des alcools monobasiques.

Le nombre des éthérifications successives que peut subir une même molécule permet donc de mesurer sa basicité.

Les alcools polybasiques (improprement nommés polyatomiques) sont spécialement aptes à donner naissance aux *fonctions mixtes*. Ils peuvent se transformer en *alcool-éther*, *alcool-éther-acide*, *alcool-acide-anhydride*, etc..., suivant les transformations qu'on a fait subir à chacun des organismes moléculaires primitivement doués des fonctions alcooliques.

### CLASSIFICATION DES ALCOOLS POLYBASIQUES

On classe très naturellement les alcools polybasiques suivant ordre de basicité croissante en *alcools bibasiques, tribasiques, t basiques*, etc.

Ces alcools peuvent être saturés ou non saturés.

Voici la liste des alcools polybasiques connus :

#### 1° Alcools bibasiques ou Glycols :

| | | |
|---|---|---|
| SATURÉS $C^nH^{2n+2}O^2$ ou $C^nH^{2n}(OH)^2$ | *Glycol éthylénique* | $C^2H^6O^2$ |
| | *Propylglycols* | $C^3H^8O^2$ |
| | *Butylglycols* | $C^4H^{10}O^2$ |
| | *Amylglycols* | $C^5H^{12}O^2$ |
| | *Hexylglycols* | $C^6H^{14}O^2$ |
| NON SATURÉS $C^nH^{2n}O^2$ ou $C^nH^{2n-2}(OH)^2$ | *Acétylglycol* (?) | $C^2H^4O^2$ |
| | *Hexoylglycol* | $C^6H^{12}O^2$ |

#### 2° Alcools tribasiques ou Glycérols :

| | | |
|---|---|---|
| SATURÉS $C^nH^{2n+2}O^3$ ou $C^nH^{2n-1}(OH)^3$ | *Glycérine* | $C^3H^8O^3$ |
| | *Amylglycérol* | $C^5H^{12}O^3$ |

#### 3° Alcools tétrabasiques ou Erythrols :

| | | |
|---|---|---|
| SATURÉ $C^nH^{2n+2}O^4$ ou $C^nH^{2n-2}(OH)^4$ | *Erythrite* | $C^4H^{10}O^4$ |

#### 4° Alcools pentatomiques ou pentabasiques :

| | | |
|---|---|---|
| SATURÉS | | ? |
| NON SATURÉS $C^nH^{2n}O^5$ ou $C^nH^{2n-5}(OH)^5$ | *Pinite* | $C^6H^{12}O^5$ |
| | *Quercite* | |

#### 5° Alcools hexatomiques ou hexabasiques :

| | | |
|---|---|---|
| SATURÉS $C^nH^{2n+2}O^6$ ou $C^nH^{2n-4}(OH)^6$ | *Mannite* | $C^6H^{14}O^6$ |
| | *Dulcite* | |
| | *Sorbite* | |
| | *Perséite* | |
| NON SATURÉS $C^nH^{2n}O^6$ | *Inosite et isomères* | $C^6H^{12}O^6$ |

## ALCOOLS BIBASIQUES OU GLYCOLS

Nous venons d'en donner la nomenclature dans le tableau précédent. Ils se divisent en glycols *primaires*, *primaires-secondaires*, etc...., suivant qu'à la façon des alcools monatomiques eux-mêmes les membres alcooliques de leur molécule sont doués chacun de la fonction d'alcool primaire, secondaire, ou tertiaire. Nous ne nous occuperons ici que du *glycol* proprement dit ou glycol éthylénique.

### GLYCOL ORDINAIRE OU ÉTHYLÉNIQUE

$C^2H^6O^2$ ou $(C^2H^4)''(OH)^2$

Le premier alcool bibasique, le glycol, fut conçu d'après les considérations ci-dessus, et produit de toutes pièces en 1856 par Wurtz.

**Préparation.** — Il le prépara d'abord en décomposant le bibromure d'éthylène par l'acétate d'argent en tubes scellés, à 120°, et en présence de l'acide acétique. Il se faisait d'abord ainsi l'éther diacétique de l'alcool bibasique cherché :

$$\underset{\text{Bibromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{2\,C^2H^3O^2Ag} = \underset{\text{Diacétate d'éthylène.}}{C^2H^4(C^2H^3O^2)^2} + 2\,AgBr$$

Ce diacétate, décomposé ensuite par la baryte et l'eau, fournissait le glycol lui-même :

$$C^2H^4(C^2H^3O^2)^2 + BaH^2O^2 = \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^4(OH)^2} + \underset{\text{Acétate de baryte.}}{(C^2H^3O^2)^2Ba}$$

M. Atkinson, élève de Wurtz, proposa de substituer l'acétate de potasse, dissous dans l'alcool, à l'acétate d'argent. On fait bouillir plusieurs jours au réfrigérant ascendant tant qu'il se dépose du bromure de potassium, et l'on sépare ensuite le glycol acétique par distillation.

Depuis, l'on a remplacé l'acétate par le carbonate de potasse (*Hüfner et Zeller*). La réaction qui donne ainsi naissance au glycol est la suivante :

$$C^2H^4Br^2 + CO^3K^2 + H^2O = \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^4(OH)^2} + 2KBr + CO^2$$

Ce dernier procédé, le plus avantageux, s'applique comme il suit :

A un litre d'eau contenant 150 grammes de carbonate de potasse, on ajoute 200 grammes de bromure d'éthylène, et l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant tant que le bromure n'a pas entièrement disparu. Il faut prolonger plusieurs jours l'ébullition. On distille ensuite pour chasser la majeure partie de l'eau et l'on précipite le bromure de potassium par l'alcool absolu. Après avoir filtré la solution alcoolique on la

distille en fractionnant et recueillant ce qui passe de 140 à 220 degrés, puis l'on rectifie.

**Propriétés.** — Le glycol est un liquide incolore, inodore, un peu sirupeux, de saveur sucrée chaude et alcoolique. Sa densité à 0° est de 1,125. Il bout à 197°,5.

Il se mélange à l'eau ainsi qu'à l'alcool en toutes proportions. Il est peu soluble dans l'éther. Il dissout plusieurs sels minéraux.

Il ne s'oxyde pas directement à l'air, mais étendu d'eau et versé sur le noir de platine il s'empare de l'oxygène et donne l'acide glycolique $C^2H^4O^3$ :

$$C^2H^6O^2 + O^2 = H^2O + C^2H^4O^3$$

Si on l'oxyde plus vivement, avec l'acide azotique par exemple, il se transforme en acide oxalique $C^2H^2O^4$ :

$$C^2H^6O^2 + O^4 = 2H^2O + C^2H^2O^4$$

Ces deux réactions doivent être rapprochées de celle qui transforme l'alcool ordinaire en acide acétique. De même qu'à l'alcool vinique correspond l'acide acétique :

| $CH^3$ | $CH^3$ |
|---|---|
| \| | \| |
| $CH^2 \cdot OH$ | $CO \cdot OH$ |
| Alcool ordinaire. | Acide acétique. |

de même les acides glycolique et oxalique correspondent au glycol :

| $CH^2 \cdot OH$ | $CH^2 \cdot OH$ | | $CO \cdot OH$ |
|---|---|---|---|
| \| | \| | et | \| |
| $CH^2 \cdot OH$ | $CO \cdot OH$ | | $CO \cdot OH$ |
| Alcool bibasique (Glycol). | Acide-alcool (acide glycolique). | | Acide bibasique (acide oxalique). |

Si le glycol est un alcool bibasique, il est de plus un *alcool primaire* comme l'indique la constitution que nous lui avons attribuée d'avance :

$$\begin{array}{c} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{array}$$

Il devra donc correspondre à ce bi-alcool, en même temps que les deux acides ci-dessus, les trois aldéhydes suivants :

| $CH^2 \cdot OH$ | | $COH$ | | $COH$ | | $COH$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| \| | .... | \| | ; | \| | ; | \| |
| $CH^2 \cdot OH$ | | $CH^2 \cdot OH$ | | $COH$ | | $CO^2H$ |
| Glycol. | | 1er aldéhyde (aldéhyde-alcool). | | 2e aldéhyde (dialdéhyde). | | 3e aldéhyde (aldéhyde-acide). |

Ces trois aldéhydes sont en effet connus quoiqu'ils n'aient pas été produits en partant du glycol lui-même.

Le premier est l'aldéhyde glycolique qu'on obtient en réduisant l'acide oxalique par le zinc et l'eau :

$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + 3H^2 = \begin{matrix} COH \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{matrix} + 2H^2O$$

Acide oxalique. — Aldéhyde glycolique.

Le deuxième et le troisième aldéhyde ont été observés dans l'oxydation de l'alcool ordinaire par l'acide nitrique étendu et refroidi (*Debus*) :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{matrix} + 3O = \begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} + 2H^2O$$

Alcool. — Glyoxal.

et

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{matrix} + 4O = \begin{matrix} COH \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + 2H^2O$$

Alcool. — Acide glyoxylique.

Nous ne parlons ici de ces divers composés que pour montrer comment la théorie prévoit les faits ou les explique par des considérations et des rapprochements d'une très ingénieuse simplicité.

Au glycol répondent donc comme dérivés d'oxydation plusieurs acides et plusieurs aldéhydes. Il nous reste à montrer pour établir sa fonction d'alcool bibasique qu'il est capable de s'éthérifier deux fois.

**Éthers du glycol.** — Que l'on fasse agir sur le glycol un acide minéral, tel que l'acide chlorhydrique, il y aura combinaison des deux corps avec élimination d'eau :

$$\begin{matrix} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH^2 \cdot Cl \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{matrix} + H^2O$$

Le composé $C^2H^5ClO$, bouillant à 128-130°, est bien un éther chlorhydrique, car, à la façon des éthers, il est apte aux doubles décompositions salines. Qu'on le traite, en effet, par de l'acétate d'argent, il donnera l'éther acétique correspondant :

$$C^2H^4(OH)Cl + C^2H^3O^2Ag = C^2H^4(OH)(O \cdot C^2H^3O) + AgCl$$

et cet éther monoacétique, qui bout à 182°, traité par les alcalis hydratés reproduira le glycol primitif en donnant un acétate alcalin :

$$C^2H^4(OH)(O \cdot C^2H^3O) + 2KHO = C^2H^4(OH)^2 + C^2H^3O^2K + KCl$$

Les deux éthers du glycol que nous venons de citer, l'éther monochlorhydrique $C^2H^4(OH)Cl$, et l'éther monoacétique $C^2H^4(OH)(O.C^2H^3O)$, sont l'un

et l'autre doués de la fonction alcoolique. En effet ils sont aptes à s'éthérifier : que l'on prenne la monochlorhydrine ci-dessus et qu'on la traite par du perchlorure de phosphore, on obtiendra la dichlorhydrine $C^2H^4Cl^2$ suivant la réaction :

$$C^2H^4(OH)Cl + PCl^5 = HCl + PCl^3O + C^2H^4Cl^2$$

Cette dichlorhydrine du glycol, ce second éther chlorhydrique, nous le connaissons bien ; il n'est autre que le bichlorure d'éthylène ou liqueur des Hollandais (page 101) ; et le bibromure d'éthylène, d'où nous sommes partis pour faire la synthèse des glycols, est l'éther bibromhydrique correspondant.

Ce bichlorure $C^2H^4Cl^2$ ainsi que les bibromure et le biiodure d'éthylène sont bien des éthers. Nous avons en effet vu plus haut que, traités par l'acétate d'argent ou l'acétate de potasse, ils se transforment en un éther diacétique qui par son hydratation reproduit le glycol $C^2H^4(OH^2)$.

D'autre part, en traitant l'éther monacétique du glycol par des acides divers, on peut obtenir des éthers mixtes. Ainsi, par l'action sur la monacétine de l'acide chlorhydrique, on produit l'éther acétochlorhydrique $C^2H^4(O.C^2H^3O)Cl$ ; on obtient de même un éther acétobutyrique par réaction de l'acide butyrique $C^4H^8O^2$ sur l'éther glycolacétique :

$$C^2H^4(O\cdot C^4H^7O)(O\cdot C^2H^3O) \text{ etc.}$$

Il reste donc établi que le glycol est un alcool qui en s'éthérifiant donne deux séries d'éthers et qui en s'oxydant produit successivement deux acides ayant même nombre d'atomes de carbone que lui. C'est un alcool bibasique et biprimaire.

Comme alcool, le glycol doit donner des *anhydrides alcooliques* analogues à l'oxyde d'éthyle $C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5$. On connaît, en effet,

le glycol éthylique $H^4 \begin{cases} OC^2H^5 \\ OH \end{cases}$

et le glycol diéthylique $C^2H^4 \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$

ou oxyde d'éthyle et d'éthylène.

L'on conçoit enfin que l'on puisse préparer l'anhydride qui résulterait du glycol par perte d'une molécule d'eau :

$$\begin{matrix} CH^2\cdot OH \\ | \\ CH^2\cdot OH \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \!\!> O$$

Cet anhydride est en effet connu. C'est l'oxyde d'éthylène que nous allons décrire.

### OXYDE D'ÉTHYLÈNE

$$C^2H^4O \quad ou \quad \begin{matrix} CH^2 \searrow \\ | \quad\quad O \\ CH^2 \nearrow \end{matrix}$$

Wurtz l'a obtenu en faisant tomber goutte à goutte de la potasse concentrée dans du glycol monochlorhydrique, comme nous le pratiquons ici (fig. 51). Il se fait à froid une vive effervescence ; on dirige les vapeurs qui se forment à travers un tube à chlorure de calcium C qui

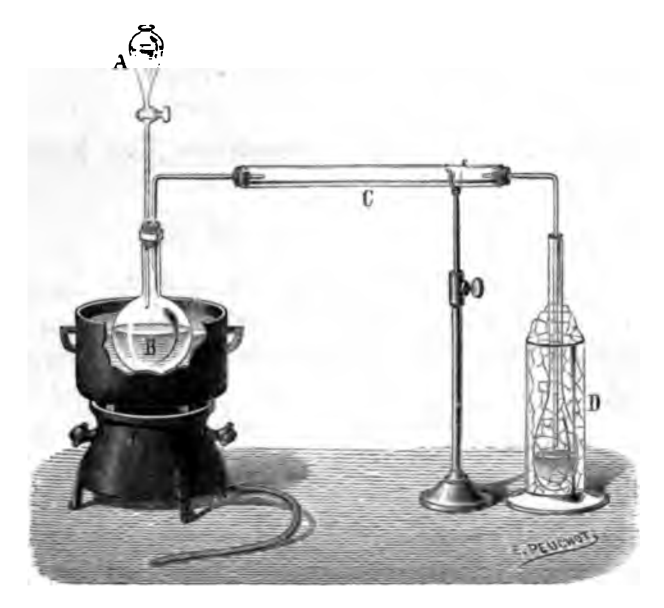



Fig. 51. — Préparation de l'oxyde d'éthylène.

les dessèche et on les recueille dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant B. Le corps qui se forme répond à la composition $C^2H^4O$ et se forme d'après l'équation :

$$\underset{\text{Monochlorhydrine du glycol.}}{\begin{matrix} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}} + KHO = KCl + H^2O + \underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{\begin{matrix} CH^2 \searrow \\ | \quad\quad O \\ CH^2 \nearrow \end{matrix}}$$

On peut obtenir aussi cet oxyde en chauffant à la température de 180° durant trois ou quatre heures, le bibromure d'éthylène avec de l'oxyde de sodium $Na^2O$. L'on a :

$$\begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{matrix} + Na^2O = 2\,NaBr + \begin{matrix} CH^2 \searrow \\ | \quad\quad O \\ CH^2 \nearrow \end{matrix}$$

L'oxyde d'éthylène est un liquide incolore, très soluble dans l'eau, d'odeur éthérée. Sa densité à 0° est de 0,894. Il bout à 13°,5. Il est isomère de l'aldéhyde, mais il s'en distingue en ce qu'il ne forme pas avec l'ammoniaque un composé cristallin instable, mais bien une série de ***bases organiques***, dont la plus simple est l'***hydroxy-éthylénamine*** :

$$C^2H^4(OH)AzH^2$$

Comme l'aldéhyde, l'oxyde d'éthylène réduit les sels d'argent.

C'est le véritable anhydride du glycol. Il s'unit directement à l'eau pour reproduire le glycol :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + H^2O = \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^6O^2}$$

Il se combine à froid à l'acide chlorhydrique, pour former l'éther monochlorhydrique :

$$C^2H^4O + HCl = C^2H^4(OH)Cl$$

Véritable oxyde basique analogue aux oxydes métalliques tels que MgO ou CuO, il s'unit directement à tous les acides anhydres ou hydratés. Il donne ainsi directement naissance aux éthers du glycol. Par exemple :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O \cdot OH} = \underset{\text{Monacétine de glycol.}}{C^2H^4(O \cdot C^2H^3O)(OH)}$$

Il est apte à déplacer certains oxydes de leurs combinaisons salines ; il précipite à 100° la magnésie de la solution aqueuse de son chlorure.

Il s'unit directement à l'hydrogène pour former de l'alcool, à l'oxygène pour donner de l'acide glycolique :

$$C^2H^4O + O^2 = C^2H^4O^3$$

au brome pour former un bibromure.

Il se combine au bisulfite de sodium pour former l'iséthionate de soude :

$$C^2H^4O + SO\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH^2-OH\\|\\CH^2-O-SO \cdot ONa\end{matrix}$$

L'*acide iséthionique*, ou *acide éthylène-sulfureux*, se produit encore, comme on l'a vu (page 150), quand on fait agir l'*acide* ou l'***anhydride sulfurique*** sur l'alcool ou l'éther ordinaires.

GLYCOLS CONDENSÉS

Deux molécules de glycol peuvent s'unir en perdant une molécule

d'eau et donner une seule molécule d'un glycol condensé : le *glycol diéthylénique*. Trois molécules de glycol peuvent perdre deux molécules d'eau et se confondre en une molécule condensée de *glycol triéthylénique*, etc. Tous ces corps s'obtiennent quand on chauffe l'oxyde d'éthylène avec l'eau ou le glycol. Les schémas suivants expliquent leur constitution et leur genèse :

*Mode de condensation :*

$$C^2H^4 \langle {}^{OH}_{O} \quad C^2H^4 \langle {}^{O}_{OH}$$

Glycol diéthylénique.

et

$$C^2H^4 \langle {}^{OH}_{O} \quad C^2H^4 \langle {}^{O}_{O} \quad C^2H^4 \langle {}^{O}_{OH}$$

Glycol triéthylénique.

*Genèse :* $2\,C^2H^4(OH)^2 = H^2O + (C^2H^4 - O - C^2H^4)(OH)^2$

2 molécules de glycol. — Glycol diéthylénique.

Ces anhydrides des glycols ou glycols condensés sont des liquides sirupeux, amers, jouissant des propriétés générales des glycols.

On n'a fait encore aucune application du glycol. Henninger en a signalé une minime quantité dans les vins français.

### AUTRES GLYCOLS CONNUS.

Comme les alcools ordinaires, les glycols présentent toutes les variétés que nous avons signalées dans la fonction *alcool*. Il est des glycols biprimaires, primaires et secondaires, tertiaires, c'est-à-dire des alcools bibasiques donnant successivement par leur oxydation : deux aldéhydes et deux acides ; ou bien un aldéhyde, une acétone et un acide correspondant à l'aldéhyde ; ou encore, ne donnant ni aldéhyde, ni acétone, ni acide de même nombre d'atomes de carbone que le glycol générateur. On rend ces différences sensibles par la place qu'occupent dans ces corps les deux oxhydriles alcooliques.

**Glycols propyléniques** $C^3H^8O^2$. — On en connaît deux. L'un normal et biprimaire, découvert par M. Géromont, répond à la constitution :

$$\begin{array}{c} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{array}$$

Il bout à 216°.

Un autre glycol propylénique est celui qui fut d'abord préparé par Wurtz. Il est à la fois alcool primaire et secondaire. Il bout à 189° et répond à la constitution :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{array}$$

**Glycols butyléniques; amyléniques, etc.** — On connaît six isomères du glycol butylénique. Quatre dérivent du butane normal $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$ et deux de l'isobutane ou triméthyl-méthane $CH\equiv(CH^3)^3$.

Il existe plusieurs glycols amyléniques, hexyléniques, octyléniques, etc. L'un entre autres, la *pinacone*,

$$\begin{array}{ccccc} & CH^3 & & CH^3 & \\ & | & & | & \\ HO- & C & - & C & -OH \\ & | & & | & \\ & CH^3 & & CH^3 & \end{array}$$

glycol hexylénique bitertiaire, dérive de l'acétone ordinaire. Il en a été déjà fait mention page 186.

---

## DIX-SEPTIÈME LEÇON

DÉRIVÉS ACIDES DES GLYCOLS : ACIDES GLYCOLIQUE, LACTIQUES, OXALIQUE, SUCCINIQUE.

On a dit que l'oxydation du glycol ordinaire donnait deux acides principaux, l'*acide glycolique* et l'*acide oxalique* :

$$\begin{array}{c} CH^2\cdot OH \\ | \\ CO^2H \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Acide glycolique. Acide oxalique.

Tous les glycols biprimaires, contenant deux fois le groupe $CH^2\cdot OH$, s'oxyderont de même et seront caractérisés comme alcools biprimaires par l'aptitude à produire successivement deux acides résultant du remplacement deux fois répété de $H^2$ par O. Si l'on avait, au contraire, un *glycol primaire-secondaire*, tel que serait le glycol propylénique de Wurtz plus haut cité, alcool bibasique répondant à la constitution

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH^2\cdot OH \end{array}$$

il se comporterait successivement comme alcool primaire par le membre $CH^2.OH$, et comme alcool secondaire par le membre $CH.OH$. Tout glycol qui en s'oxydant donnera d'abord un *acide-alcool secondaire*, puis un *acide-acétone*, sera donc *primaire-secondaire*. Les formules suivantes fixeront les idées à cet égard :

| Glycol propylénique primaire-secondaire. | Acide lactique acide-alcool secondaire. | Acide pyruvique acide-acétone. |
|---|---|---|
| $CH^3$ | $CH^3$ | $CH^3$ |
| $CH \cdot OH$ | $CH^2 \cdot OH$ | $CO$ |
| $CH^2OH$ | $CO^2H$ | $CO^2H$ |

Si le glycol est à la fois *alcool primaire et tertiaire*, tel que serait le *glycol pseudo-butylénique :*

$$\begin{array}{c} CH^3\,CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C - OH \\ | \\ CH^2 . OH \end{array}$$

il ne pourra donner en s'oxydant qu'un seul acide :

$$\begin{array}{c} CH^3\,CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C - OH \\ | \\ CO . OH \end{array}$$

L'expérience vérifie ces conceptions théoriques.

## ACIDES DÉRIVÉS DES GLYCOLS

### PREMIER GROUPE : ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES SATURÉS

$C^n H^{2n} O^3$

Plusieurs acides aptes à s'unir avec perte d'eau aux acides monatomiques pour former de véritables éthers se rencontrent dans les produits naturels ; d'autres constituent le premier degré d'oxydation des glycols. S'ils proviennent d'un glycol biprimaire, ils sont à la fois *acides et alcools primaires*. S'ils proviennent d'un glycol primaire secondaire ou primaire tertiaire, ils sont *acides alcool-secondaire* ou *tertiaire*, comme on l'a vu plus haut.

Nous citerons dans cette série les acides-alcools suivants :

*l'acide glycollique ou oxyacétique* (*acide-alcool primaire*) : $C^2H^4O^3$ ou $\begin{array}{l} CH^2 \cdot OH \\ CO^2H \end{array}$

*l'acide lactique normal* (*acide-alcool primaire*) : $CH^2 \cdot OH - CH^2 - CO^2H$ ;

*l'acide lactique de fermentation* (*acide-alcool secondaire*) : $CH^3 - CH(OH) - CO^2H$ ;

*l'acide α-oxybutyrique* (*acide-alcool primaire*) : $CH^2 \cdot OH - (CH^2)^2 - CO^2H$ ;

*l'acide β-oxybutyrique* (*acide-alcool secondaire*) : $CH^3 - CH(OH) - CH^2 - CO^2H$ ;

*l'acide oxyisobutyrique* (identique avec les acides butyllactique, acétonique et diméthoxalique. C'est un *acide-alcool secondaire*) :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \!\!> CH\,(OH) - CO^2H ;$$

*l'acide oxyvalérique* $C^5H^{10}O^3$ et l'acide *α-oxyvalérique normal* fusible à 29° ;

*l'acide leucique* $C^6H^{12}O^3$ ;

*l'acide oxyœnanthylique* $C^7H^{14}O^3$ ;

*l'acide di-isopropyloxalique* $C^8H^{16}O^5$ ;
*l'acide éthylamoxalique* $C^9H^{18}O^5$ ;
*l'acide di-amoxalique* $C^{12}H^{24}O^5$.

Il existe une autre série d'acides-alcools monobasiques *non saturés* dérivant de glycols non saturés, mais dont nous ne dirons rien ici.

Parmi les acides-alcools saturés nous n'avons à parler que des deux principaux : l'*acide glycolique* et les *acides lactiques*.

### ACIDE GLYCOLIQUE

$$C^2H^4O^3 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Ce corps, premier terme acide dérivé de l'oxydation du glycol ordinaire, se rencontre à l'état naturel dans les feuilles de vigne vierge et dans le verjus.

Il peut dériver aussi du *glycocolle* ou *sucre de gélatine*. Traité par l'acide nitreux, le glycocolle subit, en effet, la réaction suivante :

$$\underset{\text{Glycocolle.}}{\begin{array}{l} CH^2 \cdot AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}} + AzO^2H = \begin{array}{l} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CO^2H \end{array} + H^2O + Az^2$$

L'acide glycolique se forme encore par l'action des alcalis sur l'acide monochloracétique ; cette réaction constitue une méthode générale qui permet d'obtenir tous ses homologues. L'on a :

$$\underset{\text{Acide monochloracétique.}}{C^2H^3ClO^2} + 2KHO = \underset{\text{Glycolate de potasse}}{C^2H^2(OH)KO^2} + KCl + H^2O$$

L'acide glycolique se rencontre enfin à côté du glyoxal et de l'acide glyoxylique dans les produits d'oxydation de l'alcool par l'acide nitrique. Pour l'obtenir par cette voie, on place l'alcool dans des vases refroidis et l'on fait couler jusqu'au fond par un entonnoir très effilé un peu moins d'un volume d'acide nitrique ordinaire. Les deux couches se mélangent lentement par diffusion. Au bout de plusieurs jours on évapore la liqueur par petites portions de 20 à 30 grammes jusqu'à consistance de sirop ; on sature par un lait de chaux ; on fait bouillir quelque temps pour détruire le glyoxal et l'acide glyoxylique formés ; on filtre, on concentre et l'on précipite, par l'alcool, le glycolate de chaux qui s'est produit. On décompose alors ce sel par la quantité correspondante d'acide oxalique et l'on évapore enfin dans le vide l'acide glycolique devenu libre.

Cet acide cristallise en prismes fusibles à 78°, distillables et s'altérant vers 150°. Il est déliquescent, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Les réactifs oxydants le transforment en acide oxalique.

Les glycolates sont tous solubles. Ils répondent à la formule générale $C^2H^3R'O^3$.

## ACIDES LACTIQUES

$C^3H^6O^3$

**Isomérie des acides lactiques.** — On connaît quatre acides correspondant à la formule commune $C^3H^6O^3$. Le premier, et le plus anciennement connu, est l'acide lactique de fermentation ou *éthylidéno-lactique*. C'est un *acide-alcool secondaire*. Il a la constitution :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Un second acide lactique est l'*acide paralactique*, que Wislicenus a retiré du suc musculaire où il existe quelquefois en abondance, surtout après un travail forcé et pendant la fatigue des muscles. Il est mélangé à un autre isomère, dont nous allons parler, mais qui se trouve toujours par rapport à l'*acide paralactique* en quantité minime dans la viande. Il ne diffère de l'acide lactique de fermentation que par la solubilité de ses sels de zinc et son action rotatoire à droite sur la lumière polarisée.

Le troisième acide est l'acide dit *éthyléno-lactique* que l'on trouve dans les muscles à côté du précédent, mais qu'on peut obtenir artificiellement par l'oxydation du glycol propylique normal ou biprimaire :

$$\underset{\substack{\text{Propylglycol} \\ \text{biprimaire normal.}}}{\begin{array}{l} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{array}} + 2O = \underset{\substack{\text{Acide} \\ \text{éthyléno-lactique.}}}{\begin{array}{l} CO \cdot OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{array}}$$

Wislicenus a fait la synthèse de cet acide en détruisant la cyanhydrine du glycol éthylénique par la potasse et l'eau :

$$\underset{\substack{\text{Cyanhydrine} \\ \text{du glycol ordinaire.}}}{\begin{array}{l} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C \equiv Az \end{array}} + 2H^2O = \underset{\substack{\text{Acide} \\ \text{éthyléno-lactique.}}}{\begin{array}{l} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array}} + AzH^3$$

Ce dernier auteur a toujours rencontré cet acide en petites quantités dans la viande des mammifères. Il donne des sels de zinc sirupeux, déliquescents, et des sels de potasse très solubles dans l'alcool absolu chaud.

L'acide dit *acide sarcolactique* était formé d'un mélange des deux

acides précédents (acides *paralactique* et *éthylénolactique*). Cette ancienne expression d'*acide sarcolactique* doit donc être abandonnée.

Si l'on admet que tous les acides organiques non azotés contiennent le radical $CO^2H$, il ne pourrait y avoir plus de deux isomères de l'acide lactique, savoir :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH^2 - OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array}$$

Mais contrairement à cette théorie, outre les trois acides $C^3H^6O^3$ ci-dessus cités, il en existe encore un autre répondant à la même formule : c'est l'*acide hydracrylique*, découvert par Beilstein en faisant agir l'oxyde d'argent sur l'*acide β-iodopropionique*. L'acide hydacrylique se dédouble facilement par la chaleur en eau et *acide acrylique*. Je lui attribue la constitution ([1]) :

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ C \begin{array}{l} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OH \end{array} \end{array} \quad \text{dérivée de celle de l'acide acrylique} \quad \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO \cdot OH \end{array}$$

**Préparation des acides lactiques.** — (*a*) *Acide lactique de fermentation*. Pour l'obtenir l'on fait un mélange de 10 parties de sucre, 100 parties d'eau, 1 partie de fromage blanc, 10 parties de craie, qu'on laisse à l'étuve à 35° ou 40°. Au bout de quelque temps, de l'acide carbonique se dégage abondamment sous l'influence du ferment lactique qui se produit; il transforme le glucose en acide lactique qui chasse l'acide carbonique de la craie :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Acide lactique.}}{2\,C^3H^6O^3}$$

L'acide lactique donne bientôt en abondance le lactate calcique correspondant et ses cristaux épaississent la liqueur. Si, faute de suffisante addition de craie, le mélange devenait acide, il se produirait la fermentation butyrique et visqueuse. Lorsque le lactate calcaire ne paraît plus augmenter, on le fait recristalliser dans l'eau bouillante, on acidule d'acide sulfurique, et l'on agite avec de l'éther qui s'empare de l'acide lactique mis en liberté. Il suffit, pour obtenir cet acide, d'évaporer sa solution éthérée.

(*b*) *Préparation de l'acide éthylénolactique*. — On a vu plus haut sa préparation synthétique par la *cyanhydrine du glycol*.

([1]) Ce n'est pas ici le lieu de s'étendre davantage sur les raisons qui nous font donner cette constitution à l'acide hydracrylique. Je dirai simplement que beaucoup d'autres acides organiques, l'acide glyoxylique en particulier, ont cette même constitution dans laquelle l'acidité de la molécule tient à l'union de 3 OH au même atome de carbone. Les corps ainsi constitués sont généralement fort instables.

*Préparation par le suc musculaire :* On précipite l'extrait de viande par l'alcool absolu, les solutions alcooliques définitives, privées d'alcool par distillation, sont acidulées d'acide sulfurique et agitées avec six parties d'éther qui extrait l'acide lactique de sa solution aqueuse. On évapore et on purifie l'acide en le traitant par un peu de carbonate de plomb. Après avoir enlevé par l'hydrogène sulfuré le plomb qui reste dans la liqueur et avoir chassé ce gaz, l'on ajoute du carbonate de zinc à la solution. Le lactate de zinc, rapidement évaporé à cristallisation, est additionné d'alcool à 90°. Il se sépare bientôt un sel de zinc cristallisé, c'est le *paralactate de zinc*, et il reste dissous dans l'alcool une faible quantité d'un sel soluble, peu ou difficilement cristallisable, c'est l'*éthyléno-lactate de zinc*. L'hydrogène sulfuré met l'acide de ces sels en liberté.

**Propriétés comparatives des divers acides lactiques** — (*a*) *Acide lactique de fermentation.* — C'est un sirop incolore, très acide, sans action sur la lumière polarisée ; il est soluble dans l'éther et dans l'eau.

(*b*) *Acide paralactique.* — Sirop incolore, très acide, soluble dans l'eau et dans l'éther, déviant à droite le plan de la lumière polarisée. Il se transforme, au sein même de l'eau, en acide dilactique et lactide.

(*c*) *Acide éthylénolactique.* — Sirop acide dont les solutions ne s'altèrent point. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Il est difficile à obtenir pur et peu connu.

(*d*) *Acide hydracrylique.* — Sirop acide, soluble dans l'éther, donnant, quand on le chauffe, de l'eau et de l'acide acrylique :

$$\underset{\text{Acide hydracrylique.}}{C^3H^6O^3} = \underset{\text{Acide acrylique.}}{C^3H^4O^2} + H^2O$$

**Propriétés comparatives des lactates.** — *Lactate de chaux de fermentation* ou *éthylidénolactate de chaux* $(C^3H^5O^3)^2Ca,5H^2O$. Sel cristallisé, soluble dans 9,5 parties d'eau froide ; il se dépose en grains durs formés de petites aiguilles concentriques (fig. 52).



Fig. 52 — Lactate de chaux.

Le *paralactate de calcium* est fort semblable au précédent. Il cristallise avec 4 1/2 molécules d'eau.

L'*éthylénolactate de chaux* est un sel soluble déliquescent.

Le *lactate de zinc de fermentation* $(C^3H^5O^3)^2Zn,3H^2O$ forme des croûtes cristallines solubles dans 58 à 60 parties d'eau.

Le *paralactate de zinc* de l'acide des muscles $(C^3H^5O^3)Zn,2H^2O$ est un sable cristallin formé de cristaux microscopiques en prismes courts et isolés. Ce sel se dissout dans 17,5 fois son poids d'eau à 15°.

L'*éthylénolactate de zinc* est déliquescent et très soluble dans l'alcool,

L'*hydracrylate de zinc* $(C^3H^5O^3)^2Zn.OH^2O$ cristallise aisément.

L'*hydracrylate de chaux* $(C^3H^5O^3)^2Ca,2HO$ perd l'eau lorsqu'on le chauffe et se change en acrylate.

**Propriétés des acides lactiques.** — On connaît surtout les propriétés de l'*acide lactique de fermentation* que nous allons décrire.

L'*acide lactique ordinaire* est un sirop incolore, très acide, d'une densité à 0° de 1,24. Il est inactif sur la lumière polarisée. Il ne se solidifie pas à — 24°. Il n'est pas distillable sans décomposition.

Il commence à se déshydrater à 100° et même au-dessous, et donne, quand on le maintient à 130°, un premier anhydride $C^6H^{10}O^5$ :

$$\begin{array}{ccc} CO-OH & \quad & OH-CO \\ | & & | \\ CH-O\boxed{H} & + & OH-CH \\ | & & | \\ CH^3 & & CH^3 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{ll} CO\,.\,OH & \\ | & \\ CH-O-CO & \\ | & \;\;| \\ CH^3 & CH-OH \\ & \;\;| \\ & CH^3 \end{array}$$

2 molécules d'acide lactique. Éther-acide-alcool secondaire.

Vers 250° il distille un second anhydride : le *lactide* $C^6H^8O^4$, corps cristallin, fusible à 125°, apte, en s'hydratant, à reproduire encore l'acide primitif :

$$\begin{array}{ccc} CO-OH & & OH-CO \\ | & + & | \\ CH-OH & & OH-CH \\ | & & | \\ CH^3 & & CH^3 \end{array} = 2H^2O + \begin{array}{c} CO-O-CO \\ | \qquad\quad | \\ CH-O-CH \\ | \qquad\quad | \\ CH^3 \quad\;\; CH^3 \end{array}$$

2 molécules d'acide lactique. Lactide.

Sous l'influence de l'acide iodhydrique, l'acide lactique se change en acide propionique :

$$C^3H^6O^3 + 2HI = H^2O + 2I + C^3H^6O^2$$

On connaît les éthers acétolactique, nitrolactique, benzolactique,... dérivés de l'*acide-alcool lactique*, car cet acide est bien un alcool secondaire par son groupement CH-OH :

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH-O\cdot C^2H^3O \\ | \\ CH^3 \end{array} \; ; \; \begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH-O\cdot C^7H^5O \\ | \\ CH^3 \end{array} \; ; \; \begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH-O\cdot AzO^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Éther acétolactique. Éther benzolactique. Éther nitrolactique.

Ce sont des éthers saponifiables qui possèdent en même temps la fonction acide et sont aptes à former de véritables sels.

**Lactates employés en médecine.** — Les lactates médicinaux sont : le *lactate de zinc*, le *lactate ferreux* et les *lactophosphates*.

Le *lactate de zinc* s'obtient en dissolvant le zinc ou son hydrocarbonate dans l'acide lactique de fermentation. Il forme des aiguilles prismatiques brillantes, de saveur légèrement sucrée, puis styptique.

Le *lactate ferreux* se prépare par double décomposition entre le lactate de chaux (10 parties) et le sulfate de fer cristallisé (9 parties). On dissout le lactate de chaux dans 20 parties d'eau, et l'on ajoute le sulfate. On exprime presque aussitôt le dépôt dans des nouets de toile, puis à la presse, et l'on évapore rapidement le lactate ferreux. Il a pour formule $(C^3H^5O^3)^2Fe, 3H^2O$. Il est soluble dans 48 parties d'eau froide et 12 parties d'eau bouillante. Il est à peine coloré. C'est une bonne préparation martiale : elle entre dans les dragées de Gelis et Conté.

**Préparation générale des acides homologues de l'acide lactique** $C^nH^{2n}O^3$. — Ces acides se préparent par une méthode générale qui consiste à substituer d'abord un atome de chlore ou de brome à un atome d'hydrogène dans les acides gras, puis à traiter par l'oxyde d'argent et l'eau l'acide chloré ou bromé ainsi obtenu. Exemple :

1° $C^3H^6O^2 + Br^2 = C^3H^5BrO^2 + HBr$
Acide propionique. — Acide bromopropionique.

2° $2C^3H^5BrO^2 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + 2C^3H^5(OH)O^2$
Acide bromo-propionique. — Acide lactique.

Ou bien encore, on combine les aldéhydes des alcools ordinaires avec l'acide cyanhydrique, et l'on décompose le cyanhydrate formé par un mélange d'eau et d'alcool :

$$C^2H^4O, CAzH + 2H^2O + HCl = C^3H^6O^3 + AzH^4Cl$$
Cyanhydrate d'aldéhyde. — Acide éthylidénolactique.

Enfin on peut obtenir ces acides dans l'oxydation par l'acide nitrique des alcools monatomiques; il se fait généralement ainsi un des acides de la série lactique :

$$2C^2H^6O + 2AzO^3H = 2H^2O + Az^2 + 2C^2H^4O^3$$
Acide glycolique.

## DEUXIÈME GROUPE : ACIDES BIBASIQUES
$C^nH^{2n-2}O^4$

Les glycols biprimaires donnent dans la 2ᵉ phase de leur oxydation les acides bibasiques $C^nH^{2n-2}O^4$, et lorsque les glycols d'où l'on part ne sont point saturés, les acides $C^nH^{2n-m}O^4$. Ces acides ont tous ce caractère commun qu'ils forment des sels acides et des sels neutres. On représente cette propriété par l'introduction d'un double groupement $CO^2H$ dans leur formule rationnelle.

Plusieurs de ces acides : *acide oxalique*, *succinique*, *fumarique*, *rocellique*, existent dans des produits naturels, etc... Beaucoup d'autres résultent de la distillation ou de l'oxydation des acides gras supérieurs, tels sont : les acides *succinique*, *adipique*, *sébacique*, *subérique*, *brassylique*, etc. On peut aussi les obtenir en oxydant les glycols correspondants.

Mais un procédé général de synthèse de ces corps a été découvert par M. Maxwell Simpson. Il consiste à détruire par la potasse alcoolique et l'eau les dicyanures correspondant aux hydrocarbures diatomiques. On a par exemple :

$$\underset{\text{Dicyanure d'éthylène.}}{C^2H^4(CAz)^2} + 2\,KOH + 2\,H^2O = \underset{\text{Succinate de potasse.}}{C^4H^4K^2O^4} + 2\,AzH^3$$

Voici la liste des acides bibasiques aujourd'hui connus.

**Tableau des acides bibasiques**

(*a*) **Acides saturés en** $C^nH^{2n-2}O^4$

| NOMS. | FORMULES. | ORIGINE. |
|---|---|---|
| Acide oxalique. . . . . . . . | $C^2H^2O^4$ | Végétaux et animaux. |
| — malonique . . . . . . . | $C^3H^4O^4$ | Oxydation de l'acide malique. |
| — succinique. . . . . . . | $C^4H^6O^4$ | Vin ; succin. |
| — pyrotartrique. . . . . . | $C^5H^8O^4$ | Destruction pyrogénée de l'acide tartrique. |
| — adipique. . . . . . . . | $C^6H^{10}O^4$ | Oxydation directe et indirecte ou destruction pyrogénée des acides gras. |
| — pimélique et acide butyl-malonique normal. . | $C^7H^{12}O^4$ | |
| — subérique . . . . . . . | $C^8H^{14}O^4$ | |
| — azélaïque ou lépargylique . | $C^9H^{16}O^4$ | |
| — sébacique . . . . . . | $C^{10}H^{18}O^4$ | |
| — brassylique. . . . . . . | $C^{11}H^{20}O^4$ | Oxydation de l'acide bénoléique. |
| — rocellique . . . . . . . | $C^{17}H^{32}O^4$ | Du *Roccella tinctoria*. |

(*b*) **Acides non saturés en** $C^nH^{2n-4}O^4$

| NOMS. | FORMULES. | ORIGINE. |
|---|---|---|
| Acide maléique . . . . . . . | $C^4H^4O^4$ | Distillation de l'acide malique. |
| — fumarique . . . . . . . | | Fumeterre ; lichen d'Islande. |
| — itaconcique. . . . . . . | $C^5H^6O^4$ | Distillation sèche de l'acide citrique. |
| — mésaconcique. . . . . . | | |
| — citraconique. . . . . | | |
| — camphorique. . . . . . | $C^{10}H^{16}O^4$ | Oxydation du camphre. |

Parmi ces acides, nous ne décrirons que les *acides oxalique* et *succinique*. Les propriétés générales des autres acides de cette série se rapprochent beaucoup de celles de ces deux principaux types.

## ACIDE OXALIQUE

$$C^2H^2O^4 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

**Origine.** — Savary observa le premier cet acide en 1773. Scheele, en 1784, l'isola du sel d'oseille, dont il apprit à l'extraire en le précipitant par l'acétate de plomb, puis traitant par l'hydrogène sulfuré le précipité plombique bien lavé. Scheele montra de plus l'identité de l'acide de l'oseille avec l'*acide saccharin* que Bergmann avait obtenu en oxydant le sucre par l'acide nitrique.

L'acide oxalique a été obtenu par synthèse totale, en oxydant l'acétylène ou l'éthylène par le permanganate de potasse (*Berthelot*) :

$$C^2H^4 + 5O = C^2H^2O^4 + H^2O$$

L'oxydation régulière du glycol, celle de l'alcool, des ligneux, des sucres, donne également de l'acide oxalique.

L'acide oxalique se rencontre dans beaucoup de végétaux, libre ou à l'état de sels acides. Les racines de rhubarbe, de gentiane, de valériane, de patience ; les écorces de quinquina, de cannelle, etc., contiennent de l'acide oxalique et des oxalates. Les feuilles de la surelle, de l'oseille, les chénopodées, les amaranthacées, sont aussi fort riches en acide oxalique. Les oxalates de chaux, de fer, de magnésie, se trouvent dans plusieurs champignons ; certains lichens sont constitués presque uniquement d'oxalate calcaire. L'acide oxalique existe à peu près normalement dans nos urines et peut-être dans le suc intestinal ; il apparaît abondamment dans la sécrétion rénale au moindre trouble digestif, respiratoire ou perspiratoire. Les calculs urinaires dits *mûraux* en sont formés.

**Préparation.** — Nous avons mis dans cette cornue 100 parties de sucre (ou d'amidon) que nous chauffons avec 850 parties d'acide azotique ordinaire. Il se dégage bientôt des vapeurs nitreuses abondantes et l'attaque commencée se continue. Nous évaporerons ensuite la liqueur acide au bain-marie jusqu'à cristallisation ; enfin l'acide produit sera purifié par une cristallisation nouvelle.

Dans l'industrie, on prépare l'acide oxalique par l'oxydation de la cellulose, suivant une méthode indiquée d'abord par Vauquelin et Gay-Lussac. Une partie de sciure de bois et une solution alcaline concentrée de potasse ou de soude sont mélangées en une pâte demi-solide qu'on chauffe à 200 ou 250° dans des cylindres de tôle. La masse poreuse qui provient de leur réaction mutuelle est formée surtout d'oxalates alcalins. On la traite par l'eau et l'on ajoute à la solution un lait de chaux. L'oxalate de chaux se précipite, en même temps que la soude se régénère.

Celle-ci sert à une opération nouvelle. Quant à l'oxalate calcaire, on le décompose par l'acide sulfurique étendu, on filtre et l'on évapore l'acide oxalique à cristallisation.

**Propriétés.** — Cet acide forme des cristaux rhomboïdaux obliques blancs, hydratés, répondant à la formule $C^2H^2O^4,2H^2O$. Il devient anhydre à 100°. Sa densité est de 1,64 à 4°. Il se dissout dans 10 parties d'eau à 20°. Il est soluble dans l'alcool. Il fond dans son eau de cristallisation, et peut se distiller, mais il est alors partiellement anhydre. A partir de 186°, sa température de décomposition reste constante : il se fait de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide formique et il distille un peu d'acide oxalique.

Chauffé en présence d'acide sulfurique concentré, l'acide oxalique donne de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique :

$$C^2H^2O^4 = H^2O + CO + CO^2$$

Vers 190°, au contact de la glycérine il se dédouble en acide formique et acide carbonique :

$$C^2H^2O^4 = CH^2O^2 + CO^2$$

Il s'oxyde en présence du permanganate de potasse et se transforme en acide carbonique. Il réduit aussi les sels d'or et en précipite le métal.

Les agents hydrogénants, en particulier le zinc, transforment l'acide oxalique en *acide glyoxylique*, puis en *acide glycolique :*

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + H^2 = \underset{\text{Acide glyoxylique.}}{\begin{matrix} COH \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + H^2O$$

et

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + H^4 = \underset{\text{Acide glycolique.}}{\begin{matrix} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + H^2O$$

**Oxalates.** — L'acide oxalique donne deux séries de sels : des *sels acides* et des *sels neutres.*

$$\underset{\text{Oxalate acide de potassium.}}{\begin{matrix} CO^2K \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Oxalate neutre de potassium.}}{\begin{matrix} CO^2K \\ | \\ CO^2K \end{matrix}}$$

Il est donc bibasique. Par conséquent cet acide forme aussi des *éthers acides* et des *éthers neutres*, tels que :

$$\begin{array}{c} CO^2 \cdot C^2H^5 \\ | \\ CO^2H \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CO^2 \cdot C^2H^5 \\ | \\ CO^2 \cdot C^2H^5 \end{array}$$

Oxalate acide d'éthyle. Oxalate neutre d'éthyle.

Les oxalates métalliques sont caractérisés par les propriétés suivantes : lorsqu'ils sont solubles, ils précipitent les sels de calcium ; ce précipité est insoluble dans l'acide acétique étendu, et soluble dans les acides minéraux. Traités par de l'acide sulfurique concentré, ils dégagent un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Ils réduisent les sels d'or. Les oxalates insolubles se reconnaissent à ce que, chauffés avec 6 à 8 fois leur poids d'acide sulfurique concentré, ils dégagent volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone [1].

Les oxalates alcalins et quelques oxalates doubles sont seuls solubles dans l'eau.

L'*oxalate neutre de potasse* s'obtient en saturant exactement le *sel d'oseille* naturel, ou l'*acide oxalique*, par de la potasse. Il a pour formule $C^2K^2O^4,H^2O$. L'*oxalate acide de potasse* se prépare en saturant une partie d'acide oxalique par de la potasse, puis ajoutant une quantité du même acide égale à celle qui avait été d'abord employée. Ce nouveau sel répond à la formule $C^2HKO^4,H^2O$. Il n'est soluble que dans 40 parties d'eau froide. Le *sel d'oseille* du commerce est un mélangé de ce sel avec une petite quantité d'un sel encore plus acide, le *quadroxalate de potasse* $C^2HKO^4, C^2H^2O^4, 4H^2O$. Ce sel d'oseille est employé dans les ateliers de teinture pour réduire et corroder les couleurs. On s'en sert souvent aussi pour enlever les taches de rouille ou d'encre.



Fig. 53.
Oxalate de chaux.

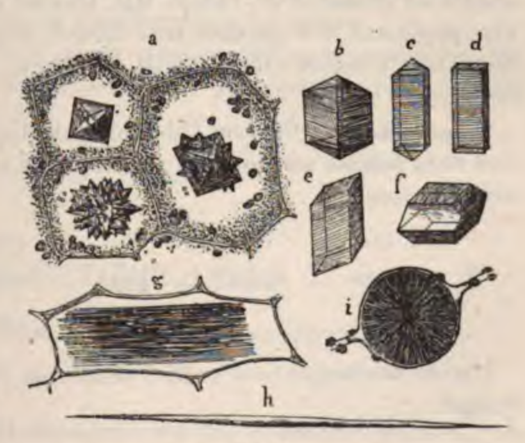



Fig. 54.
Principales formes de l'oxalate de chaux dans les cellules végétales.

Généralement on ne fait usage de sa solution qu'après qu'on y a laissé séjourner un peu d'étain. L'oxalate d'étain réduit le persel ou le peroxyde de fer de l'encre qui passe à l'état de protosel,

[1] Voir pour la recherche de l'acide oxalique dans les végétaux, Berthelot et André, *Compt. rend. Acad des sciences*, t. CI, p. 354.

apte à se dissoudre dans l'acide oxalique; il ne reste plus alors qu'à laver l'étoffe à grande eau.

*Oxalate de chaux* $C^2O^4Ca,2H^2O$. — Ce sel est très répandu dans le règne végétal, on le trouve dans la sève des plantes. Il se dépose dans les cellules en cristaux formés d'octaèdres à base carrée (fig. 53 et 54). Il est insoluble dans l'eau et l'acide acétique, à peu près insoluble dans l'acide oxalique, mais il se dissout dans les acides minéraux. Le précipité d'oxalate calcique sert à caractériser les oxalates.

L'*oxalate d'argent* $C^2O^4Ag^2$ est un sel blanc qui se décompose lentement à 100°, mais qui à 120° détone avec violence.

L'*oxalate de mercure* est aussi très explosif.

L'acide oxalique et les oxalates solubles sont tous vénéneux.

### ACIDE SUCCINIQUE

$C^4H^6O^4$ ou $CO^2H-CH^2-CO^2H$

**Origine.** — Déjà au seizième siècle Agricol avait retiré cet acide de la distillation sèche du succin. Lemery en reconnut la nature acide. Maxwell Simpson en fit la synthèse en 1860.

L'acide succinique se rencontre dans la térébenthine, l'absinthe, le succin, les lignites, le vin, le liquide de l'hydrocèle et des kystes à échinocoques, le thymus, la rate, les urines, surtout chez les animaux nourris de graisse et de viande. MM. Gautier et Etard ont montré qu'il s'en produisait une quantité considérable dans la fermentation bactérienne des matières albuminoïdes. Il résulte aussi de l'oxydation des corps gras.

**Préparation.** — On peut l'obtenir synthétiquement en faisant bouillir avec de la potasse une solution alcoolique de cyanure d'éthylène (*Maxwel Simpson*) :

$$\begin{matrix} CAz \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CAz \end{matrix} + 2KHO + 2H^2O = \begin{matrix} CO^2K \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO^2K \end{matrix} + 2AzH^3$$

L'acide succinique peut encore dériver de l'oxydation de l'acide butyrique :

$$C^4H^8O^2 + O^3 = C^4H^6O^4 + H^2O$$

On peut le préparer aussi par la distillation sèche du succin. On fait recristalliser la partie distillée après l'avoir traitée à l'ébullition par un peu d'acide nitrique qui n'altère pas l'acide succinique.

**Propriétés.** — Cet acide cristallise en prismes rhombes, incolores, résistant aux agents les plus puissants d'oxydation et de fermentation.

Sa densité est de 1,55. Il fond à 180° et bout à 235°. Il est soluble dans huit parties d'eau à 15°. L'acide succinique est très acide au goût.

L'hydrogène naissant le transforme en acide butyrique.

L'oxygène n'agit sur lui que par voie indirecte; on peut, pour l'oxyder, bromer l'acide succinique puis faire agir sur cet acide bromé $C^4H^5BrO^4$ l'oxyde d'argent et l'eau. On obtient ainsi l'acide malique (*Kekulé*) :

$$2\,C^4H^5BrO^4 + Ag^2O + H^2O = 2\,C^4H^5(OH)O^4 + 2\,AgBr$$

Acide succinique bromé. — Acide malique.

On peut aussi bibromer l'acide succinique et obtenir l'acide tartrique par une réaction toute semblable (*Perkin* et *Duppa*) :

$$C^4H^4Br^2O^4 + Ag^2O + H^2O = C^4H^4(OH)^2O^4 + 2\,AgBr.$$

Acide succinique bibromé. — Acide tartrique.

**Succinates.** — L'acide succinique forme des sels alcalins solubles. Les succinates de baryte et de chaux sont assez solubles dans l'eau; les autres sont insolubles. Ces succinates se reconnaissent au précipité brun jaunâtre, soluble dans les acides très étendus, de succinate de peroxyde de fer qui se forme lorsqu'on verse les sels de l'acide succinique dans du perchlorure de fer neutre.

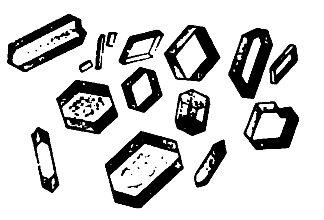


Fig. 55. — Acide succinique.

**Acide isosuccinique.** — C'est un isomère de l'acide succinique. On l'obtient en traitant par la potasse l'*acide cyanopropionique*. L'acide isosuccinique fond à 130°.

---

# DIX-HUITIÈME LEÇON

PRINCIPES GRAS — GLYCÉRINE — ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE : CORPS GRAS. ACIDE MALIQUE

Tout le monde connaît les graisses, les huiles, les beurres, les cires, etc. De tout temps ces substances ont été placées dans une classe commune. En 1811, Chevreul observa le premier que la presque indéfinie variété de ces corps d'aspect huileux ou graisseux tenait à ce qu'ils ne sont pas constitués par des espèces définies, mais par des mélanges d'espèces. Il démontra que les corps gras sont constitués par l'union en proportions très variables d'un petit nombre de principes gras dissous

les uns par les autres ou intimement mélangés. Ces *principes, doués chacun de propriétés constantes*, qu'on peut séparer les uns des autres par les dissolvants neutres, présentent *chacun* une composition définie et offrent tous les caractères de l'*espèce chimique* [1].

M. Chevreul observa de plus que de ces principes gras ou espèces grasses, la majeure partie était neutre, rarement acide. Chacun de ces principes donnait, lorsqu'on le traitait à chaud par les alcalis et l'eau, un terme presque constant, le *principe doux des huiles* de Scheele, auquel M. Chevreul attribua le nom de *glycérine*, et un sel ou savon de potasse ou de soude à acide gras. Chevreul en conclut qu'on pouvait faire deux hypothèses sur la constitution de ces corps : ou bien ils étaient comparables à des sortes de sels résultant de l'union de la glycérine anhydre, hypothétique, avec les acides gras anhydres, ou bien « la stéarine, la margarine, l'oléine, la phocénine, sont formées d'oxygène, de carbone et d'hydrogène dans des proportions telles qu'une partie de leurs éléments représente un acide gras fixe ou volatil, tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente la glycérine. » (Chevreul, *Rech. chim. sur les corps gras*. Paris, 1823, p. 450.)

Voilà les deux hypothèses que fit, sans vouloir trancher complètement la question, l'auteur de ces mémorables observations.

Toutefois ces expériences, et d'autres devenues depuis classiques, tendaient à faire considérer tous les corps gras comme des éthers. Dumas et Peligot avaient montré en 1836 que le blanc de baleine se comporte comme un mélange d'éthers margariques et autres éthers dérivés de l'alcool éthalique. En 1848 Brodie avait conclu que la *myricine* de la cire d'abeille était l'éther margarique de l'alcool mélissique. Mais ces observations n'avaient point entraîné toutes les adhésions. On n'osait généraliser : on hésitait sur la nature et la constitution réelle des corps gras. Les espèces grasses de Chevreul n'avaient pas été produites par l'union directe de la glycérine avec les acides gras, et cette contre-épreuve seule pouvait définitivement lever tous les doutes. Le passage suivant, écrit en 1853 par Ch Robin et Verdeil, au tome III, pages 29 et 30 de leur *Traité de chimie anatomique et physiologique*, montre l'état des opinions à cette époque : « On sait que les alcalis... ont la propriété de convertir les principes gras en acides gras d'une part et en un corps particulier qui est l'éthal pour la cétine, et la glycérine pour les autres; mais ce n'est pas là une simple décomposition comme celle qui aurait lieu en agissant sur un sel.... Ces corps saponifiables sont-ils soumis à l'action d'une base, d'un carbonate alcalin, d'un acide puissant comme le sulfurique, une *portion de la masse est* CONVERTIE *en acide tandis que*

[1] Voir *Ann. de phys.*, 2e série, t. II, p. 371, bas.

*le reste de cette masse en fixant de l'eau constitue la glycérine ou l'éthal....* Lorsqu'elles ne peuvent pas être démontrées par l'expérience consistant en épreuve et contre-épreuve, les conjectures relatives aux radicaux dont les corps gras dériveraient, deviendraient inutiles devant l'étude de la réalité. »

Telles étaient en 1853 les opinions indécises qu'on professait sur la constitution des corps gras, lorsqu'en 1855 M. Berthelot montra définitivement que la saponification des corps gras est comparable à une éthérification et qu'elle n'a pas pour effet de former de toute pièce la glycérine et l'acide dans lesquels se dédoublent les corps gras. La glycérine et les acides gras résultent d'une simple hydratation, et *réciproquement les corps gras peuvent être reproduits par l'union. avec perte d'eau, de la glycérine et des acides gras résultant de cette saponification.* Il suffit, en effet, d'unir ces deux termes à la façon dont on unit un alcool ou une base minérale à un acide minéral ou organique, pour reproduire les corps gras naturels. En un mot, la synthèse comme l'analyse démontrent que les principes gras sont de véritables éthers dus à la combinaison des divers acides gras aux alcools, et tout particulièrement à un terme à peu près constant, la *glycérine*, alcool tribasique que l'on retrouve dans presque toutes les matières grasses.

Nous avons exposé (16ᵉ Leçon, pages 214 et suiv.) par quelles preuves on a établi que la glycérine était bien un alcool, et un alcool tribasique. On peut en effet, comme nous allons le montrer encore, l'unir successivement à 1, 2, 3 molécules d'un acide minéral ou organique avec élimination de 1, 2, 3 molécules d'eau, et former ainsi successivement trois éthers. Nous pouvons, en effet, obtenir successivement la mono, bi et triacétine, par exemple, suivant une réaction que nous inscrivons ici :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + \underset{\text{Acide acétique.}}{3\,C^2H^4O^2} - 3\,H^2O = \underset{\text{Triacétine.}}{(C^3H^5)''' \equiv (O \cdot C^2H^3O)^3}$$

Nous pourrions obtenir de même successivement la mono, bi et trioléine :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + \underset{\text{Acide oléique.}}{3\,C^{36}H^{34}O^2} - 3\,H^2O = \underset{\text{Trioléine.}}{(C^3H^5)''' \equiv (O \cdot C^{36}H^{34}O)^3}$$

et cette *trioléine*, inapte à s'unir de nouveau à l'acide oléique, est *identique à l'oléine naturelle* qui constitue, par conséquent, l'éther trioléique de l'alcool glycérique $C^3H^8O^3$.

Les corps gras naturels sont généralement des mélanges d'éthers neutres, résultant de l'union de trois molécules d'acides gras à une molécule de glycérine avec élimination de trois molécules d'eau.

Avant d'étudier les principes gras, nous allons faire connaître l'alcool tribasique qui entre dans la constitution de la plupart de ces éthers gras ou *principes gras* naturels.

### GLYCÉRINE

$C^3H^8O^3$

**Historique.** — La glycérine fut découverte en 1779 par Scheele dans les eaux mères de la préparation de l'*emplâtre simple* ou *emplâtre de plomb*. Elle fut nommée par lui *principe doux des huiles*. M. Chevreul lui donna le nom qu'elle porte et montra qu'elle peut s'extraire de la plupart des corps gras. M. Berthelot établit son rôle d'alcool tribasique en 1855 et fit la synthèse de ses éthers.

**Préparation.** — Dans cette bassine de cuivre on a placé six parties de litharge, deux parties d'huile d'olive, deux d'axonge, quatre d'eau. On agite avec une spatule tant que l'oxyde de plomb ne s'est pas combiné ; de temps en temps on remplace l'eau qui s'évapore. Quand toute la masse a pris une consistance demi-solide, emplastique, et une couleur blanchâtre, on malaxe la pâte et on en sépare la partie aqueuse. Celle-ci contient toute la glycérine correspondant aux corps gras employés. L'oxyde de plomb s'est combiné aux acides gras qui par leur union à la glycérine formaient les principes gras de la graisse et de l'huile. Ces sels plombiques, insolubles dans l'eau, s'en séparent, mais la glycérine reste dissoute. Pour l'obtenir pure, on fait d'abord passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui enlève un peu d'oxyde de plomb dissous, puis on évapore dans le vide après décoloration par le noir animal. La glycérine reste à l'état de sirop épais.

Nous avons dit ailleurs comment la glycérine industrielle s'obtient en abondance dans la préparation des acides gras destinés aux bougies stéariques, ainsi que dans la fabrication des savons. Les graisses et les huiles traitées en présence de l'eau par de la chaux ou des alcalis, s'hydratent, cèdent à ces bases leur principe acide, et mettent leur glycérine en liberté :

$$\underset{\text{Tristéarine.}}{C^3H^5 \equiv (O \cdot C^{18}H^{35}O)^3} + \underset{\text{Soude.}}{3NaHO} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + \underset{\text{Stéarate de soude.}}{3C^{18}H^{35}NaO^2}$$

Après séparation des acides gras ou des savons, on extrait de la liqueur la glycérine pure en la décolorant par le noir animal, concentrant à basse température, et distillant enfin dans le vide : la glycérine passe en dernier lieu.

M. Pasteur a montré que la glycérine se produit en petite quantité (5 à 6 pour 100 du sucre) dans la fermentation alcoolique du glucose.

**Propriétés.** — La glycérine se présente généralement sous forme d'un sirop épais, neutre, hygrométrique, d'une densité de 1,26 à 15°. Mais elle peut cristalliser en prismes rhomboïdaux droits, fusibles à 17°. Son goût est très sucré ; son odeur est nulle à froid.

Elle bout à 285° en s'altérant légèrement. Toutefois on peut sans difficulté la distiller dans le vide et l'obtenir ainsi parfaitement pure. Les vapeurs d'eau l'entraînent assez aisément.

Elle se dissout dans l'eau et l'alcool; peu ou pas dans l'éther, les huiles et les essences.

La glycérine dissout à son tour, l'eau, l'alcool, et beaucoup de sels solubles dans l'eau.

Lorsqu'elle est chaude, ses vapeurs s'enflamment et brûlent à l'air.

Une chaleur modérée (200 à 260°) lui fait perdre lentement de l'eau. Il se forme d'abord de la glycérine anhydre (*glycéride*) :

$$2C^3H^8O^3 - H^2O = \underset{\text{Diglycéride.}}{C^3H^7O^2-O-C^3H^7O^2}$$

puis il se fait, par une déshydratation continue, des *polyglycérides* plus condensés.

On a déjà dit que les agents de déshydratation, en particulier le bisulfate de potasse, transforment la glycérine en acroléine :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} - 2H^2O = \underset{\text{Acroléine.}}{C^3H^4O}$$

Comme on l'a démontré plus haut, la glycérine est un alcool tribasique s'éthérifiant en trois phases successives et contenant par conséquent 3 fois OH uni au radical triatomique $C^3H^5$, d'où sa constitution :

$$(C^3H^5)'''OH^3 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH^2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH^2\cdot OH \end{array}$$

formules qui nous indiquent que la glycérine doit se comporter comme un *alcool biprimaire et secondaire*. S'il en est ainsi, elle devra donner par déshydrogénation les deux aldéhydes et les trois acétones :

$$\begin{array}{ccccc} COH & COH & CH^2\cdot OH & COH & COH \\ | & | & | & | & | \\ CH\cdot OH & CH\cdot OH & CO & CO & CO \\ | & | & | & | & | \\ CH^2OH & COH & CH^2OH & CH^2\cdot OH & COH \end{array}$$

| Aldéhyde alcool primaire et alcool secondaire. | Dialdéhyde alcool secondaire. | Acétone dialcool primaire. | Acétone aldéhyde alcool primaire. | Acétone dialdéhyde. |
|---|---|---|---|---|

On sait que l'oxydation ménagée de la glycérine donne lieu, en effet, à divers produits, doués d'un pouvoir réducteur très énergique, précipitant à chaud l'oxydule de cuivre de ses solutions alcalino-tartriques, mais aucun de ces corps n'a encore été complètement isolé ni étudié.

L'oxydation de ces premiers termes aldéhydiques ou acétoniques devrait donner naissance aux cinq acides suivants :

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|---|---|---|---|
| $CO^2H$ | $CO^2H$ | $CO^2H$ | $CO^2H$ | $CO^2H$ |
| $CH \cdot OH$ | $CH \cdot OH$ | $CO$ | $CO$ | $CO$ |
| $CH^2OH$ | $CO^2H$ | $CH^2OH$ | $COH$ | $CO^2H$ |

Plusieurs de ces acides sont, en effet, connus :

*L'**acide*** (1) est *l'acide glycérique*, à la fois monobasique et dialcoolique. Il s'obtient en faisant agir l'acide azotique sur la glycérine. C'est un corps sirupeux; ses sels sont généralement solubles.

*L'acide* (2) est *l'acide tartronique*, acide bibasique en même temps qu'alcool secondaire. Il se produit au cours de la décomposition de l'acide dinitrotartrique; il se fait par l'hydrogénation de l'acide mésoxalique $C^3H^2O^5$, et par l'oxydation de l'acide glycérique. C'est un acide fusible à 160°, formant des sels insolubles avec les métaux lourds.

*L'acide* (5) est *l'acide mésoxalique*. Il provient du dédoublement de l'alloxane, qui est elle-même un dérivé de l'acide urique contenu dans les urines des carnivores :

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + 2H^2O = \underset{\text{Acide mésoxalique}}{C^3H^2O^5} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

Passons à l'action des agents réducteurs sur la glycérine. Nous savons déjà que l'iodure de phosphore la transforme en iodure d'allyle et que l'acide oxalique, vers 200°, donne avec elle de l'alcool allylique.

Les ferments décomposent la glycérine. Mais il faut ici se souvenir que cette substance est un antiseptique, *un alcool*, qui ne se prête à la vie des ferments que lorsqu'elle est fort étendue. Dans ces conditions, en présence de carbonate de chaux et d'une matière azotée animale, elle donne de l'alcool ordinaire, des acides butyrique et carbonique ainsi que de l'hydrogène :

$$3C^3H^8O^3 = C^4H^8O^2 + C^2H^6O + 3CO^2 + 5H^2$$

Un bacille particulier, le ferment de Fitz, la transforme en *alcool butylique normal* :

$$2C^3H^8O^3 = 2CO^2 + 2H^2 + H^2O + \underset{\text{Alcool butylique normal.}}{C^4H^{10}O}$$

Le tissu testiculaire paraît former aux dépens de la glycérine un sucre particulier (*Berthelot*) :

$$2C^3H^8O^3 = C^6H^{12}O^6 + 2H^2$$
Glycérine. Sucre.

Les métaux alcalins se dissolvent dans la glycérine et forment des glycérinates comparables aux alcoolates.

Comme l'alcool, la glycérine s'unit aux alcalis, à l'oxyde de plomb, etc. Aussi entrave-t-elle la précipitation de certains oxydes par les bases solubles quand elle est mélangée au préalable aux solutions salines de quelques métaux lourds.

## ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE

### (A) — ÉTHERS A ACIDES MINÉRAUX.

La glycérine, avons-nous dit, est un alcool tribasique. Elle est apte en s'éthérifiant à donner successivement trois éthers, soit avec un seul acide, soit avec deux ou même trois acides différents. On pourra donc obtenir de nombreuses variétés d'éthers tels que les *mono, bi, tristéarines*; l'*oléomargarostéarine*; la *chlorhydro-distéarine*; la *bromhydro-chlorhydro-acétine*, etc.

Cette union de la glycérine aux acides s'effectue le mieux vers 180 ou 200 degrés.

Généralement, en présence d'un excès de glycérine, il se fait un éther monosubstitué. Ainsi :

$$C^3H^8O^3 + C^{18}H^{36}O^2 = H^2O + C^3H^7O^3(C^{18}H^{35}O)$$
Glycérine. Acide stéarique. Monostéarine.

Cet éther, chauffé avec une nouvelle molécule du même acide, produit l'éther bisubstitué :

$$C^3H^7O^3(C^{18}H^{35}O) + C^{18}H^{36}O^2 = H^2O + C^3H^6O^3(C^{18}H^{35}O)^2$$
Monostéarine. Acide stéarique. Distéarine.

et celui-ci se transforme en éther trisubstitué sous l'influence d'une troisième molécule ou d'un excès d'acide :

$$C^3H^6O^2(C^{18}H^{35}O)^2 + C^{18}H^{36}O^2 = H^2O + C^3H^5O^3(C^{18}H^{35}O)^3$$
Distéarine. Acide stéarique. Tristéarine.

Ce dernier éther, la tristéarine, n'est plus susceptible d'éthérification par le même acide ni par aucune autre. Il représente le terme définitif de l'union de la glycérine aux acides avec élimination d'eau. C'est un éther complet et neutre. Les éthers disubstitué et monosubstitué étaient des éthers-alcools, par conséquent à fonction mixte. Les corps gras naturels sont presque tous des éthers complets à trois radicaux acides

On peut obtenir des éthers dérivant à la fois de deux acides soit par l'action successive de deux acides différents, soit par la réaction des chlorures acides, sur la glycérine. Ainsi, en faisant agir sur elle le chlorure d'acétyle on obtient de l'*acéto-chlorhydrine :*

$$\begin{array}{ccccccccc} CH^2\cdot OH & & & & CH^2Cl & & & & \\ | & & & & | & & & & \\ CH^2 & + & 2C^2H^3O\cdot Cl & = & CH\cdot OC^2H^3O & + & C^2H^4O^2 & + & H^2O \\ | & & \text{Chlorure} & & | & & & & \\ CH^2\cdot OH & & \text{d'acétyle.} & & CH^2Cl & & & & \\ \text{Glycérine.} & & & & \text{Acétodichlorhydrine.} & & & & \end{array}$$

En s'hydratant de nouveau toutes ces combinaisons se détruisent en reproduisant la glycérine et les acides qui les ont formées. Cette saponification peut résulter de l'action d'un alcali, d'un acide énergique, ou de la vapeur d'eau surchauffée vers 300°, sur chacun de ces éthers. Ainsi l'on a :

$$\underset{\text{Tristéarine.}}{C^3H^5O^3(C^{18}H^{35}O)^3} + \underset{\text{Eau à 300°.}}{3H^2O} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + \underset{\text{Acide stéarique}}{3C^{18}H^{36}O^2}$$

**Chlorhydrines, bromhydrines,** etc. — Les chlorhydrines, bromhydrines, etc., sont les éthers chlorhydriques, bromhydriques, de la glycérine. Elles proviennent de la substitution de un, deux ou trois atomes de chlore ou de brome aux trois groupements OH de cet alcool tribasique. On ne parvient jamais, avec les acides anhydres, à aller au delà de la seconde substitution. Pour obtenir les éthers trichlorhydriques ou tribromhydriques, et substituer le troisième et dernier groupe OH, il faut recourir aux chlorures et bromures de phosphore.

On connaît deux monochlorhydrines et deux dichlorhydrines isomères :

$$\overbrace{\begin{array}{ccc} CH^2Cl & & CH^2\cdot OH \\ | & & | \\ CH\cdot OH & \text{et} & CHCl \\ | & & | \\ CH^2\cdot OH & & CH^2OH \\ \text{bout à 215°.} & & \text{bout à 220°.} \end{array}}^{\text{Monochlorhydrines.}} \qquad \overbrace{\begin{array}{ccc} CH^2Cl & & CH^2Cl \\ | & & | \\ CH\,Cl & \text{et} & CH\cdot OH \\ | & & | \\ CH^2\cdot OH & & CH^2Cl \\ \text{bout à 182°.} & & \text{bout à 174°.} \end{array}}^{\text{Dichlorhydrines.}}$$

On les obtient en faisant agir l'acide chlorhydrique sec à la température de 120-130° sur la glycérine :

$$C^3H^8O^3 + 2HCl = \underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^3H^6(OH)Cl^2} + 2H^2O$$

La trichlorhydrine $C^3H^5Cl^3$ se prépare en attaquant la dichlorhydrine par le perchlorure de phosphore. Elle bout à 155°.

C'est un liquide neutre, très stable, d'odeur analogue à celle du chloroforme. Elle n'a pas d'isomères.

Tous ces corps reproduisent la glycérine par saponification.

**Épichlorhydrine.** — Quand on chauffe doucement la dichlorhydrine avec une solution concentrée de potasse, l'alcali enlève à la dichlorhydrine les éléments H et Cl, et l'épichlorhydrine prend naissance :

$$\underset{\text{Dichlorhydrine.}}{\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH\cdot Cl \\ | \\ CH^2\cdot Cl \end{array}} + KHO = H^2O + KCl + \underset{\text{Épichlorhydrine.}}{\begin{array}{l} CH^2\diagdown \\ |\quad\ \ O \\ CH\ \diagup \\ | \\ CH^2Cl \end{array}}$$

L'épichlorhydrine bout à 119 degrés. C'est un composé *incomplet* qui s'unit directement à l'eau et aux acides pour donner la monochlorhydrine, l'acétochlorhydrine, etc. Elle se comporte comme l'éther chlorhydrique du *glycide* $\begin{array}{l} CH^2\diagdown \\ |\quad\ \ O \\ CH\ \diagup \\ | \\ CH^2OH \end{array}$ ou *alcool glycidique* dont nous parlerons plus loin.

**Nitroglycérines.** — On connaît deux éthers nitriques de la glycérine la *mononitrine* et la *trinitrine* ou *trinitroglycérine*.

Celle-ci est devenue populaire grâce à son emploi dans la fabrication de la *dynamite*. Découverte par Sobrero, elle a été surtout étudiée par Wiliamson, Nobel et M. Berthelot.

Nous la préparons, ici, comme on le fait en grand dans l'industrie : nous mélangeons d'abord 10 grammes de glycérine avec 30 grammes d'acide sulfurique concentré ; d'autre part, à 30 grammes d'acide nitrique fumant préalablement bouilli, nous ajoutons son poids d'acide sulfurique ordinaire. Après avoir refroidi les deux liqueurs, nous les mélangeons. Au bout de quelques heures la nitroglycérine se sépare au fond du vase sous forme d'une huile blanchâtre. Il ne reste plus qu'à la décanter et à la laver à grande eau.

La trinitroglycérine se produit suivant la réaction :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5(OH)^3} + 3AzO^3H = \underset{\text{Trinitrine.}}{C^3H^5(AzO^3)^3} + 3H^2O$$

L'acide sulfurique n'a pas d'autre effet que de maintenir constante, en s'emparant de l'eau qui se forme, la concentration de l'acide nitrique.

La trinitroglycérine est un corps huileux, d'odeur aromatique faible provoquant la migraine, très toxique. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. Sa densité $= 1,60$ ; elle cristallise vers 0°.

La potasse la saponifie en régénérant l'acide nitrique et la glycérine.

Elle se conserve assez bien, toutes les fois qu'elle ne subit ni élévation de température, ni action mécanique ; mais sous l'influence d'un choc un peu fort, elle détone avec une extrême violence.

En faisant explosion, 1 gramme de nitroglycérine développe 710 centimètres cubes de gaz et 1600 petites calories.

Elle contient plus d'oxygène qu'il n'en faut pour sa combustion complète :

$$2C^3H^5(AzO^3)^3 = 6CO^2 + 5H^2O + Az^6 + O$$

La nitroglycérine peut faire explosion même sous l'eau ; son transport a donné lieu à d'effroyables accidents. Aussi a-t-on cherché à en atténuer les effets. On y est arrivé en la mélangeant à des substances inertes et spécialement à certaines terres siliceuses qui en absorbent de 35 à 65 pour 100. Ces mélanges, auxquels on ajoute quelquefois de la nitrocellulose, constituent la *dynamite*. Celle-ci ne détone que par un choc très violent, ou mieux par la brusque explosion d'une forte amorce de fulminate. Elle peut être sans inconvénient modérément choquée. On peut même l'enflammer ; elle brûle alors lentement en fusant et sans faire éprouver de danger. Sa force explosive brisante est environ huit fois celle de la poudre de mine. A l'abri de la lumière, des mouvements vibratoires et de l'élévation de température, elle peut être conservée assez longtemps. Elle devient dangereuse et peut détoner d'elle-même dès qu'elle émet des gaz acides.

**Acide glycérophosphorique :**

$$C^3H^5(OH)^2(PO^4H^2) \quad \text{ou} \quad PO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ - \end{matrix}\right. \begin{matrix} \\ \\ O \end{matrix} \left.\begin{matrix} OH \\ OH \\ - \end{matrix}\right\} C^3H^5$$

Ce composé, découvert par Pelouze, s'obtient en faisant réagir la glycérine sèche sur de l'acide phosphorique anhydre mélangé d'un tiers de son poids d'acide phosphorique sirupeux ; au bout d'un certain temps, on étend d'eau et on neutralise la liqueur par un lait de chaux. Le glycérophosphate de chaux reste dissous et se sépare du phosphate ; on filtre *à froid* et on porte à l'ébullition ; le sel calcaire fort peu soluble à chaud se prend alors en masse. On l'exprime rapidement et on le décompose par l'acide sulfurique ou oxalique.

Les glycérophosphates de baryte et de soude sont solubles à froid.

La *lécithine*, substance découverte par Gobley dans le jaune d'œuf et la matière cérébrale, résulte de l'union de l'acide glycérophosphorique à l'acide margarique et à une base spéciale qu'on retrouve dans la bile, dans le tissu nerveux, etc., base à laquelle on a donné le nom de *névrine*. Nous y reviendrons plus loin.

**Glycide** $C^3H^6O^2$. — La glycide dérive de la glycérine, comme l'oxyde d'éthylène dérive du glycol. C'est un anhydride interne de la glycérine. Il se produit par l'action de la baryte sur la monochlorhydrine. On a :

$$2\ \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH^2OH \\ \text{Monochlorhydrine} \end{matrix} + BaO = BaCl^2 + H^2O + \begin{matrix} CH^2\diagdown \\ |\quad\ \ O \\ CH\ \diagup \\ | \\ CH^2\cdot OH \\ \text{Glycide.} \end{matrix}$$

Le glycide est un liquide incolore, soluble dans l'eau, bouillant à 157°, réduisant le nitrate d'argent. Le groupe $CH^2OH$ indique qu'il possède la fonction d'alcool primaire.

On connaît, en effet, l'acide glycidique $\begin{matrix} CH^2 \diagdown \\ | \quad\ O \\ CH \diagup \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$

On connaît aussi l'éther acétique et l'éther chlorhydrique du glycide. Ce dernier n'est autre que l'*épichlorhydrine* $\overset{\diagup O \diagdown}{CH^2-CH}-CH^2Cl$.

Le glycide fixe de l'eau en reproduisant la glycérine, il s'unit directement à divers acides et donne ainsi les éthers de la glycérine.

### (B) — ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE A ACIDES GRAS ET ÉTHERS MIXTES

Nous avons dit que M. Chevreul avait démontré que les corps gras naturels étaient généralement formés d'*espèces grasses* ou *principes gras*, mélangés en proportions variables, mais se transformant tous par saponification, en présence de l'eau et des alcalis, en acides gras et glycérine. M. Berthelot a fait voir que réciproquement on pouvait reproduire les divers principes gras naturels par l'union directe de la glycérine à ***trois molécules*** d'un acide gras. Ainsi la stéarine des graisses animales ne contient ni mono, ni distéarine. Elle est entièrement constituée par de la tristéarine et peut se reproduire par la réaction suivante :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{3 molécules d'acide stéarique.}}{3C^{18}H^{36}O^2} = \underset{\text{Stéarine.}}{C^3H^5 \begin{cases} O\cdot C^{18}H^{35}O \\ O\cdot C^{18}H^{35}O \\ O\cdot C^{18}H^{35}O \end{cases}} + 3H^2O$$

Nous sommes donc conduits à regarder *la plupart des principes gras naturels comme des éthers formés par l'union de la glycérine à* ***trois molécules*** *d'acides gras avec élimination de trois molécules d'eau.*

Mais chacun des acides gras connus peut s'unir à une seule molécule de glycérine dans les proportions de 1, 2 et 3 molécules d'acide, à la condition qu'à chaque molécule d'acide qui se combine une molécule d'eau s'élimine. Il peut donc se former, par l'union de la glycérine aux divers acides organiques, des corps gras artificiels, véritables éthers gras, du 1er, 2e et 3e degré d'éthérification. Mais, comme nous le disions, parmi ces éthers ceux du troisième degré, c'est-à-dire les éthers trisubstitués, ***se rencontrent seuls*** *dans les matières grasses naturelles.*

La synthèse de ces éthers du 1er, 2e et 3e degré se fait toujours de la même manière. Veut-on obtenir la monostéarine $C^3H^5 \begin{cases} O\cdot C^{18}H^{35}O \\ OH \\ OH \end{cases}$, on chauffe

durant trente heures parties égales d'acide stéarique et de glycérine à 200°. Après refroidissement on sépare la couche solide qui surnage l'excès de glycérine; c'est un mélange de monostéarine et d'un excès d'acide stéarique. On la fond, et l'on ajoute un peu de chaux en poudre. Celle-ci s'empare de l'acide libre, et laisse la monostéarine. On épuise par l'éther, on évapore ce dissolvant et la monostéarine reste et cristallise.

La distéarine s'obtient à son tour en chauffant la monostéarine avec un excès d'acide stéarique :

$$C^3H^5\left\{\begin{array}{l}O\cdot C^{18}H^{35}O\\ OH\\ OH\end{array}\right. + C^{18}H^{35}O\cdot OH = H^2O + C^3H^5\left\{\begin{array}{l}O\cdot C^{18}H^{35}O\\ O\cdot C^{18}H^{35}O\\ OH\end{array}\right.$$

On la purifie par la chaux et par dissolution dans l'éther comme on le pratique pour la monostéarine.

La tristéarine s'obtient enfin en chauffant la distéarine avec un nouvel excès d'acide stéarique. Cette tristéarine est *identique à la stéarine de la graisse de mouton, de bœuf,* etc., c'est l'éther de troisième ordre ou l'éther complet de la glycérine :

$$C^3H^5\left\{\begin{array}{l}O\cdot C^{18}H^{35}O\\ O\cdot C^{18}H^{35}O\\ O\cdot C^{18}H^{35}O\end{array}\right.$$

Les autres éthers de la glycérine s'obtiennent de la même manière.

Il existe des éthers mixtes résultant de l'union de la glycérine à deux acides à la fois, toujours avec élimination d'eau. Ainsi sont formées :

l'*acétochlorhydrine* $C^3H^5\left\{\begin{array}{l}O\cdot C^2H^3O\\ Cl\\ OH\end{array}\right.$

et la *diacétochlorhydrine* $C^3H^5\left\{\begin{array}{l}O\cdot C^2H^3O\\ O\cdot C^2H^3O\\ Cl\end{array}\right.$

Ces éthers s'obtiennent soit en faisant successivement réagir sur la glycérine les deux acides à éthérifier, soit en traitant cet alcool ou l'un de ses éthers par les chlorures ou bromures acidés. Ainsi l'on a :

$$\underset{\text{Monochlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OH\\ Cl\\ OH\end{array}\right.} + C^2H^3O\cdot OH = \underset{\text{Acétochlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{array}{l}O\cdot C^2H^3O\\ Cl\\ OH\end{array}\right.} + H^2O$$

ou bien :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OH\\ OH\\ OH\end{array}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3OCl} = \underset{\text{Acétochlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{array}{l}O\cdot C^2H^3O\\ Cl\\ OH\end{array}\right.} +$$

ou encore :

$$\underset{\text{Monoacétine.}}{C^3H^5\begin{cases}O\cdot C^2H^3O\\ OH\\ OH\end{cases}} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2C^2H^3OCl} = \underset{\text{Diacétochlorhydrine.}}{C^3H^5\begin{cases}O\cdot C^2H^3O\\ O\cdot C^2H^3O\\ Cl\end{cases}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + HCl$$

Traités par les alcalis, la baryte, la chaux, etc., ces éthers se saponifient en fournissant à la fois la glycérine et les acides correspondants.

Tous ces corps sont solubles dans l'éther ordinaire et insolubles dans l'eau.

Pour terminer avec les éthers à acides gras, il ne nous reste plus qu'à dire quelques mots des plus remarquables.

**Triacétine** $C^3H^5(O\cdot C^2H^3O)^3$. — Elle existe en quantité notable dans l'huile de fusain.

**Tributyrine** $C^3H^5(O\cdot C^4H^7O)^3$. — Elle a été retirée du beurre par M. Chevreul. Elle s'acidifie rapidement à l'air. C'est un liquide neutre huileux.

**Trivalérine** $C^3H^5(O\cdot C^5H^9O)^3$. — Identique avec la *phocénine* retirée par M. Chevreul des huiles de dauphin. Liquide neutre se figeant à — 40°.

**Monostéarine** $C^3H^5(OH)^2(O\cdot C^{18}H^{35}O)$. — Substance neutre, blanche, soluble dans l'éther bouillant, fusible à 61°.

**Distéarine.** — Corps blanc, cristallisant en petites aiguilles fusibles à 58°. Il répond à la formule : $C^3H^5(OH)(O\cdot C^{18}H^{35}O)^2$.

**Tristéarine.** — La tristéarine artificielle est identique avec la tristéarine naturelle ou *stéarine* des graisses de mammifères. Elle fond à 71° et se solidifie à 55°. Elle est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, même bouillant. Elle répond à la composition $C^3H^5\equiv(O.C^{18}H^{35}O)^3$.

**Trimargarine ou tripalmitine** $C^3H^5\equiv(O\cdot C^{16}H^{31}O)^3$. — Elle existe dans la plupart des graisses et des huiles. On peut l'extraire en particulier de l'huile de palme et de la cire du Japon, qui en est presque exclusivement formée. Elle est peu soluble dans l'éther. Elle fond à 61° et se solidifie à 46°.



Fig. 56.
Trimargarine des cellules animales.

**Trimyristine** $C^3H^5\equiv(O.C^{14}H^{27}O)^3$. — Elle fond à 31°. On la rencontre dans le beurre de muscade.

**Trilaurine** $C^3H^5\equiv(O.C^{12}H^{23}O)^3$. — Elle se solidifie à 23°. On la retire des baies de laurier.

**Triarachine** $C^3H^5\equiv(O.C^{20}H^{39}O)^3$. — Elle se trouve dans de l'huile d'arachide et dans le beurre. Elle est peu soluble dans l'éther.

**Trioléine** $C^3H^5\equiv(O.C^{18}H^{33}O)^3$. — Elle forme la partie liquide de l'huile

d'olive et de beaucoup d'huiles et de graisses. Elle est neutre, liquide à 10°, inodore, insapide ; sa densité est à 0° de 0,92.

L'oléine, et toutes les huiles qui en contiennent, rancissent rapidement en s'oxydant à l'air. Elles provoquent en même temps l'oxydation des substances altérables comme elles : il se fait de l'acide carbonique, de l'acide acrylique, des acides gras divers, etc... L'acide oléique présente ces propriétés à un degré très accentué.

Par distillation pyrogénée l'oléine donne de l'acroléine, des acides gras volatils, des carbures gazeux et de l'*acide sébacique*.

Au contact des vapeurs nitreuses. l'oléine se change en *élaïdine* ou *triélaïdine*, corps solide, fusible à 33°, constitué par le triélaïdate de glycérine.

(C) — CORPS GRAS NATURELS

Les corps désignés sous le nom d'huiles, beurres, graisses, suifs, etc., sont formés, ainsi que nous l'avons déjà dit, par des mélanges d'*espèces grasses* qui sont très généralement des éthers constitués par l'union à la glycérine de trois molécules d'un même acide gras avec élimination de trois molécules d'eau. Mais on trouve quelquefois parmi ces espèces grasses des composés tels que l'acéto-divalérine, la valéro-distéarine, etc... qui résultent de la saponification de la glycérine par plusieurs acides gras à la fois. Enfin on peut y rencontrer des acides gras libres, ou bien combinés à des alcalis et constituant des savons. Toutefois la tristéarine, la trimargarine et la trioléine sont les principes gras qui dominent dans la plupart des graisses et huiles naturelles. Les deux premiers sont plus abondants dans les corps gras solides.



Fig. 57.
Presse hydraulique
pour le pressage à chaud des acides gras.

On extrait généralement les corps gras par pression soit à froid (*huile de ricin*), soit à chaud entre des plaques (fig. 57) ou des meules échauffées (*huile d'olive*). Ou bien on les extrait grâce à un dissolvant, éther ou sulfure de carbone, ainsi qu'on le pratique souvent au laboratoire. L'éther, le chloroforme, la benzine, les huiles de pétrole, le sulfure de carbone, quelquefois l'alcool chaud, sont de bons dissolvants des corps gras naturels.

Parfois aussi on extrait les corps gras en faisant bouillir les matières

premières qui les contiennent avec de l'eau aiguisée de 2 à 3 pour 100 d'acide sulfurique qui détruit, en les liquéfiant ou les charbonnant, les substances parenchymateuses ou mucilagineuses qui les protègent.

La plupart des corps gras supportent 280 à 300°, sans s'altérer sensiblement; mais à cette température ils se décomposent en donnant des gaz hydrocarburés, des acides gras volatils, de l'acide carbonique, des acides bibasiques, tels que l'acide sébacique provenant de la décomposition de l'oléine, etc... Les gaz hydrocarbonés sont utilisés pour l'éclairage.

La distillation dans le vide permet de volatiliser sans décomposition beaucoup de corps gras naturels lorsqu'on opère sur de faibles quantités; on peut purifier ainsi ceux surtout qui, tels que la cétine, la butyrine, la valérine, sont les éthers d'acides volatils.

Exposées à l'air, toutes les huiles s'oxydent : les unes en rancissant donnent de l'acide carbonique et divers acides gras tout en restant liquides (*huiles d'olives, d'amandes douces, de noisettes, de navette*); les autres se changent plus ou moins vite en une substance d'aspect résineux, transparente, légèrement élastique. Ce sont les huiles *siccatives* (*huiles de lin, noix, ricin, chènevix, œillette*). Cette transformation s'accélère si ces huiles ont été bouillies avec 5 à 6 centièmes de litharge.

L'oxydation des huiles est souvent si rapide qu'elles peuvent s'enflammer spontanément. Les dépôts de chiffons de laine ou de coton imprégnés de corps gras ont donné lieu à des incendies spontanés. Cette oxydation à l'air avec acétification des huiles explique aussi les accidents d'empoisonnement provoqués quelquefois par des aliments gras conservés dans des boites soudées avec des alliages plombifères.

Les huiles siccatives, durcies par leur ébullition avec un peu de litharge et leur exposition à l'air, puis mélangées avec de la poudre de liège, de bois, etc., constituent le *linoleum*.

L'acide azotique oxyde violemment les huiles s'il est concentré, lentement s'il est étendu. Il donne naissance, dans ce cas, à la série des acides gras volatils, en même temps qu'aux acides bibasiques homologues saturés (*acides succinique, adipique, subérique*, etc.).

Les corps gras liquides, et quelquefois les graisses et les beurres, sont légèrement colorés en jaune. Leur saveur est fade et douceâtre.

Ils laissent sur le papier et les étoffes une tache transparente qui va sans cesse en grandissant et ne disparaît pas à l'air. On l'enlève avec la terre à foulon, la terre salinelle (*silico-aluminate*) et la terre de pipe.

La densité des corps gras est variable. Le litre pèse de 880 grammes (huile de cachalot) à 938 grammes (graisse de porc) ou 939 grammes (huile de lin).

Nous avons dit plus haut comment agissent sur les corps gras les acides et les alcalis caustiques.

Il existe dans le suc pancréatique un ferment qui jouit de la propriété de dédoubler partiellement les corps gras en glycérine et acide gras (*Cl. Bernard*). C'est ainsi qu'en quelques heures la butyrine est transformée en acide butyrique et glycérine.

Il nous reste à dire quelques mots de chacune des huiles et graisses le plus répandues.

**Huiles et graisses végétales.** — *Huile d'amandes douces.* — Extraite des semences de l'*Amygdalus vulgaris*, var. *dulcis* (fig. 58). Sa densité à 15° est de 0,918; coagulable à 25°.



Fig. 58. — Fruit d'amandier. Noyau ouvert montrant la graine en place.

*Huile de colza.* — Huile extraite des graines du *Brassica campestris*. Solidifiable à 6°,2; densité de 0,913 à 15°.

*Huile de croton tiglium.* — On la tire des graines du *Croton tiglium* (*Euphorbiacées*) : son odeur est fort désagréable; sa couleur jaune miel. Par saponification elle fournit de l'acide crotonique.

A la dose de une ou deux gouttes c'est un drastique violent. Au contact de la peau, elle produit une éruption de pustules douloureuses.

*Huile d'œillette.* — Extraite des graines du *Papaver somniferum*. Solidifiable à — 18°; densité 0,925.

*Huile d'olive.* — On l'obtient en broyant le fruit de l'olivier. — Densité à 12° = 0,919; elle se fige avant 0°.

*Huile de palme.* — Extraite du *Cocos butyracea.*

*Huile de lin.* — Extraite des graines du *Linum usitatissimum* (fig. 59). Densité 0,939 à 12°. Elle donne par saponification de l'*acide linoléique*.




Fig. 59. — Coupe longitudinale du fruit de lin montrant une graine en place.

*Huile de ricin.* — Extraite de la graine du *Ricinus communis* (fig. 60). Densité 0,926 à 12°. Huile incolore et visqueuse, sans odeur, sans âcreté, de saveur fade. Elle est soluble dans son volume d'alcool absolu. Elle renferme, uni à la glycérine, un acide spécial, l'*acide ricinolique*, $C^{18}H^{34}O^{3}$. Chauffée avec la potasse, elle donne de l'acide sébacique et de l'alcool caprylique. Distillée directement, elle fournit l'aldéhyde *œnanthylique*.

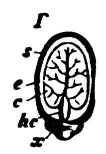



Fig. 60. — Graine de ricin coupée verticalement.

*Beurre de muscade.* — Extrait des noix de muscade (*Myristica*

*officinalis*). Il est doué d'une odeur aromatique très forte. Il contient surtout de la trimyristine. Ce beurre est solide, rougeâtre, stimulant.

**Graisses animales.** — Elles sont peu différentes des graisses et huiles végétales; mais ici la stéarine et la margarine dominent; quelquefois on y rencontre, en petite proportion, des glycérides à acides gras volatils. *Chaque partie de l'animal produit ainsi sa graisse particulière*, d'autant plus riche en principes huileux et sapides qu'elle se rapproche davantage du derme.

*Graisse humaine.* — Elle est formée surtout de margarine et d'oléine: elle est colorée en jaune. Elle reste fluide à — 15°.

*Graisse de bœuf et de mouton.* — Riche en stéarine dans les parties profondes, en margarine et oléine dans les parties périphériques.

*Graisse de cheval.* — En grande partie liquide à la température ordinaire.

*Huile de baleine.* — Elle contient un glycéride, dérivé d'un homologue de l'acide oléique, l'*acide dœglique* $C^{19}H^{36}O^{2}$. Cette huile se concrète à 0°. Sa densité est de 0,927.

*Huile du dauphin.* — Elle est formée surtout de trivalérine.

*Huile de foie de morue.* — On l'extrait du foie de divers *gadus*. Elle est soluble dans l'alcool. Sa densité est de 0,924 environ; elle renferme de 2 à 3 dix-millièmes d'iode d'après *de Jongh*, un peu de brome, de soufre et de phosphore et des bases complexes analogues aux ptomaïnes. Bien préparée, elle doit être neutre au tournesol. En plaçant une goutte de cette huile dans un verre de montre et versant un peu d'acide sulfurique concentré, il se produit une belle couleur carmin passant bientôt au cachou.

*Beurre de vache.* — Il contient 30 parties d'oléine, 68 de margarine et 2 de butyrine; en outre un peu de caproïne, caprine, arachidine et myristine. Il se concrète vers 26°.

La *margarine Mouriès*, qui sert souvent à le frauder, est faite avec les parties les plus liquides des graisses des animaux, qu'on divise en globules grâce à des pulvérisateurs mécaniques et qu'on baratte ensuite avec du lait et du rocou.

Le beurre vrai ne doit jamais donner plus de 88 pour 100 d'acide gras; de là un moyen de reconnaître les fraudes, les graisses en fournissant 95,5.

*Graisse d'oie.* — Elle fond de 24 à 26°. Elle contient de la butyrine et de la caproïne.

## ACIDES DÉRIVÉS DES ALCOOLS TRIBASIQUES

A la glycérine et aux glycérols théoriques homologues se rattachent un certain nombre d'acides. Tels sont : l'*acide glycérique* $C^3H^6O^4$, l'*acide tartronique* $C^3H^4O^5$, l'*acide mésoxalique* $C^3H^2O^5$, l'*acide malique* $C^4H^6O^5$, etc... Ces acides sont tantôt monobasiques comme les acides glycérique, dioxybutyrique, dioxypalmitique, tantôt bibasiques comme l'acide tartronique, les acides malique, itamalique et citramalique $C^5H^8O^5$, l'acide mésoxalique, etc... Nous ne ferons ici l'histoire abrégée que d'un seul de ces acides, l'*acide malique*.

### ACIDE MALIQUE
$C^4H^6O^5$

L'acide malique fut découvert par Scheele en 1785. On sait aujourd'hui qu'il en existe quatre isomères qui ont été en partie distingués par Pasteur. Deux agissent sur la lumière polarisée; l'un est *lévogyre*, c'est l'acide malique ordinaire, l'autre est *dextrogyre ;* deux autres isomères sont *inactifs*.

**Préparation.** — Pour préparer l'acide malique *ordinaire* ou *lévogyre*, on prend le suc des fruits acides, en particulier celui du *sorbier des oiseaux*, que l'on neutralise presque *à froid* par un lait de chaux. On ajoute au précipité qui se forme son poids d'acide nitrique étendu de 50 volumes d'eau et l'on chauffe un peu. Il se fait du bimalate de chaux qui cristallise par refroidissement. On le sépare des eaux mères et on le transforme en malate de plomb, que l'on délaye ensuite dans l'eau et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. L'acide malique cristallise de ses solutions aqueuses très concentrées.

On peut préparer les deux acides maliques inactifs en partant des acides bromosucciniques.

Lorsqu'on traite le bromosuccinate d'argent par l'oxyde d'argent et l'eau, on a la réaction :

$$\underset{\text{Bromosuccinate d'argent.}}{2[CO^2Ag\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CO^2Ag]} + Ag^2O + H^2O = \underset{\text{Malate d'argent.}}{2[CO^2Ag\text{-}CH^2\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2Ag]} + 2AgBr$$

L'acide *isosuccinique monobromé*, traité de la même façon, donne l'*acide isomalique*, qui est *inactif* comme le précédent.

On peut aussi dériver l'acide malique de l'asparagine, en la traitant par l'acide azoteux (*Piria*).

La réduction ménagée des acides tartriques par l'hydrogène naissant donne aussi les acides maliques :

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} + 2HI = \underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5} + H^2O + I^2$$

On obtient les acides maliques *droits* ou *gauches*, suivant que l'on réduit les acides tartriques dextrogyre ou lévogyre.

**Propriétés.** — L'acide malique ordinaire est déliquescent. Ses solutions sont lévogyres $[\alpha]_j = 5°$; mais ce pouvoir rotatoire varie avec la dilution. Il fond vers 100°. A 175° l'acide malique donne, en perdant de l'eau, deux acides isomères, les acides *maléique* et *fumarique* $C^4H^4O^4$.

L'acide iodhydrique réduit, à 130°, l'acide malique et le change en acide succinique :

$$C^4H^6O^5 + 2HI = C^4H^6O^4 + H^2O + I^2$$

Certains ferments le transforment aussi en acide succinique et acide butyrique.

Sous l'influence du bichromate de potasse sulfurique, il donne de l'acide malonique :

$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^4} + O^2 = \underset{\text{Acide malonique.}}{C^3H^4O^4} + CO^2 + H^2O$$

L'*acide malique inactif* cristallise plus facilement et est moins soluble que l'acide *lévogyre*. Il fond à 133° et se comporte dans la plupart de ses réactions comme l'acide lévogyre.

Les *malates ordinaires* sont en général solubles. Les *bimalates de chaux* et *d'ammoniaque* cristallisent aisément. L'acide malique ne précipite pas l'eau de chaux, l'azotate de plomb ou d'argent. L'acétate de plomb donne avec lui un précipité floconneux devenant cristallin.

---

# DIX-NEUVIÈME LEÇON

ALCOOL TÉTRABASIQUE : ÉRYTHRITE ET ACIDES CORRESPONDANTS. ACIDES TARTRIQUES ; ACIDE CITRIQUE

Le seul alcool tétratomique connu est l'*érythrite* $C^4H^{10}O^4$. C'est M. Berthelot qui reconnut sa fonction d'alcool tétravalent. Un certain nombre d'acides polyatomiques ou polybasiques, les acides tartriques, l'acide citrique, se rattachent à cette remarquable substance.

## ÉRYTHRITE

$C^4H^{10}O^4$

L'érythrite (*érythromannite*, *érythroglucine*) a été découverte par Stenhouse en 1849 et soigneusement étudiée par M. de Luynes en 1864.

**Préparation.** — Elle s'extrait des lichens tinctoriaux, notamment du *Rocella Montagneï*, où elle est contenue à l'état d'*éther diorsellique* (*Érythrine* ou *acide érythrique* des anciens auteurs). Lamy l'a aussi retirée des algues, en particulier du *Protococcus vulgaris;* il la nomma *phycite*.

Pour l'extraire des lichens, on les fait macérer dans de l'eau froide, on les y brasse, on les saupoudre de chaux et l'on épuise le mélange à la presse. La liqueur obtenue, traitée par un léger excès d'acide chlorhydrique, précipite l'*érythrine* ou *acide érythrique* à l'état de gelée. On lave cet acide et on le chauffe, dans une chaudière de tôle boulonnée, vers 150° et durant deux heures avec de la chaux pulvérulente éteinte. L'acide érythrique se décompose en érythrite et acide orsellique et ce dernier donne à son tour, en présence de la chaux, du carbonate calcique et de l'orcine. On filtre la liqueur tiède, on la sature d'acide carbonique, on filtre encore à chaud; l'orcine $C^7H^8O^2$ cristallise, l'érythrite reste en dissolution. On évapore la liqueur, on reprend le résidu par l'éther, qui dissout l'orcine tandis que l'érythrite reste insoluble. On la fait cristalliser dans l'alcool bouillant (*de Luynes*).

La production de l'érythrite aux dépens de l'érythrine se résume dans l'équation suivante :

$$\underset{\text{Éther érythro-diorsellique ou érythrine.}}{C^{20}H^{22}O^{10}} + 2CaH^2O^2 = \underset{\text{Érythrite.}}{C^4H^{10}O^4} + \underset{\text{Orcine.}}{2C^7H^8O^2} + 2CaCO^3$$

**Propriétés et réactions.** — Elle cristallise en prismes à base carrée, incolores, sans odeur, d'une saveur un peu sucrée, très solubles dans l'eau et l'alcool bouillants. Leur densité est de 1,59. Elle fond à 120°. Elle est dénuée de pouvoir rotatoire et n'est pas fermentescible.

On a longtemps hésité sur sa vraie formule, mais M. de Luynes, en la chauffant avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, l'a transformée en iodhydrate de butylène qui se produit suivant l'équation :

$$C^4H^{10}O^4 + 7HI = C^4H^8,HI + 4H^2O + 6I$$

Elle contient donc 4 atomes de carbone et sa vraie formule est $C^4H^{10}O^4$.

L'érythrite est un alcool : on peut en faire l'éther dichlorhydrique $C^4H^8O^2Cl^2$, et l'*éther tétranitrique* $C^4H^6(O.AzO^2)^4$, composé détonant qui est bien un *éther* nitrique de cet alcool, car le sulfhydrate d'ammoniaque régénère avec lui l'érythrite. On connaît aussi l'éther tétrabenzoïque de l'érythrite.

C'est donc un alcool tétrabasique, et sa constitution est exprimée par la formule : $C^4H^6(OH)^4$ ou

$$CH^2{\cdot}OH - (CH{\cdot}OH)^2 - CH^2{\cdot}OH$$

L'érythrite doit théoriquement produire plusieurs acides en s'oxydant. Elle absorbe, en effet, l'oxygène de l'air sous l'influence du noir de platine et donne l'*acide érythroglucique* $C^4H^8O^5$.

Oxydée avec précaution par l'acide nitrique étendu, elle fournit l'*acide mésotartrique* $C^4H^6O^6$ :

$$\begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH^2OH \\ \text{Érythrite.} \end{array} + O^4 = \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CO^2H \\ \text{Acide mésotartrique.} \end{array} + 2H^2O$$

On connaît l'anhydride complet de l'érythrite correspondant à l'oxyde d'éthylène (*Przybyteck*). Il se produit suivant l'équation :

$$C^4H^{10}O^4 - 2H^2O = C^4H^6O^2$$

Cet acide est apte à s'unir à l'eau pour reproduire l'érythrite.

L'acide formique change l'érythrite en un glycol non saturé $C^4H^4(OH)^2$ (*Henninger*).

Les solutions aqueuses d'érythrite ne sont pas précipitées par le sous-acétate de plomb ammoniacal et ne réduisent pas le tartrate cupro-potassique, même après ébullition avec les acides dilués.

## ACIDES DÉRIVÉS DES ALCOOLS TÉTRABASIQUES

A l'érythrite se rattachent les acides tétratomiques saturés ou non saturés suivants :

| | | |
|---|---|---|
| l'acide *érythroglucique* . . . . . . . . . | $C^4H^8O^5$ | acide monobasique. |
| — *tartrique* . . . . . . . . . . . . | $C^4H^6O^6$ | — bibasique. |
| — *citratartrique* . . . . . . . . . . | $C^5H^8O^6$ | id. |
| — *itatartrique* . . . . . . . . . . . | | |
| — *dioxyfumarique* . . . . . . . . . . | $C^4H^4O^6$ | id. |
| — *citrique* . . . . . . . . . . . . . | $C^6H^8O^7$ | — tribasique. |

Les seuls acides qu'il nous importe ici d'étudier sont les *acides tartriques* et l'*acide citrique*.

### ACIDES TARTRIQUES

$C^4H^6O^6$

On a vu plus haut comment l'acide tartrique $C^4H^6O^6$ dérive de l'érythrite par remplacement de 4 H par 2 O.

**Historique et origine.** — Vers 1785, Scheele découvrit l'acide tartrique dans le *tartre* des vins. Berzelius établit plus tard sa composition et reconnut que l'acide racémique, obtenu par hasard en 1830, était un de ses isomères. Pasteur montra que cet acide racémique pouvait se dédoubler en deux acides tartriques, droit et gauche, et qu'il existe en fait quatre acides tartriques : l'*acide droit*, l'*acide gauche*, le *racémique* ou *paratartrique* dédoublable en droit et gauche, et l'*inactif* ou *mésotartrique*, non directement dédoublable.

La synthèse de l'acide tartrique fut réalisée par Perkin et Duppa, en 1860. Ils obtinrent l'acide tartrique en faisant longtemps bouillir le bibromosuccinate d'argent avec de l'eau :

$$\underset{\text{Bibromosuccinate d'argent.}}{C^4H^4Ag^2Br^2O^4} + 2H^2O = 2AgBr + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6(OH)^2O^4}$$

et comme l'acide succinique est lui-même un composé de synthèse totale qui s'obtient en partant de l'éthylène (*Simpson*), il s'ensuit que la formation de l'acide tartrique de toute pièce est ainsi réalisée.

L'acide tartrique a été aussi obtenu par oxydation indirecte de l'acide succinique et de l'acide malique (*Kekulé*) :

$$\underset{\text{Acide bromomalique.}}{C^4H^5BrO^5} + 2KHO = \underset{\text{Tartrate de potasse.}}{C^4H^4(OH)KO^5} + KBr + H^2O$$

M. Jungfleisch a montré qu'en chauffant avec de l'eau vers 175° l'acide mésotartrique qui dérive de l'acide bibromo-succinique de synthèse, on le change en acide racémique que l'on peut dès lors dédoubler en acides tartriques droit et gauche grâce aux procédés indiqués par M. Pasteur. On est donc parvenu à imprimer artificiellement à ces acides tartriques de synthèse le pouvoir rotatoire que seule la nature avait su jusque-là leur communiquer.

L'acide tartrique a été signalé au cours de l'oxydation de divers hydrates de carbone au moyen de l'acide nitrique étendu (*Liebig*) : sucre de lait, gommes, amidon, glucose, etc.

L'*acide métatartrique* est un cinquième acide tartrique gommeux, à sel de chaux soluble, qui s'obtient en fondant l'acide tartrique et le maintenant quelque temps à 170°. Cette nouvelle isomérie reste jusqu'ici inexplicable. L'acide métatartrique dévie à droite la lumière polarisée, *tant qu'il est fondu et chaud*, mais, en refroidissant, son pouvoir rotatoire diminue, puis la lumière est déviée *à gauche* de 3°,5.

**Propriétés générales des acides tartriques.** — Tous les acides tartriques, lorsqu'on les chauffe, donnent d'abord un acide ditartrique en perdant $H^2O$ :

$$2C^4H^6O^6 - H^2O = (C^4H^5O^5)^2O$$

acide qui peut se transformer à son tour en un 2e anhydride acide monobasique, l'*acide tartrique anhydre* de Frémy :

$$C^4H^6O^6 - H^2O = C^4H^4O^5 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CO \diagdown \\ | \quad\; O \\ CH \diagup \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Acide tartrique anhydre.

Si l'on porte l'acide tartrique à une température de 220° et au-dessus, il se décompose et divers acides distillent : l'*acide pyruvique* $C^3H^4O^3$, l'*acide pyrotartrique* $C^5H^8O^4$, l'*acide acétique* $C^2H^4O^2$, etc. :

$$\underset{\text{Acide tartrique anhydre.}}{C^4H^4O^5} = CO^2 + \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^3H^4O^3}$$

L'acide iodhydrique et les réducteurs énergiques transforment successivement les acides tartriques en acides malique, succinique, butyrique, et hydrure de butylène. En un mot, dans cet acide doué de la constitution :

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

on peut, par l'hydrogène naissant, enlever d'abord sous forme d'eau chaque atome d'oxygène des chaînons CH.OH à fonctions d'alcools secondaires, réduction qui donne naissance aux acides malique et succinique,

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Acide malique. Acide succinique.

puis réduire successivement, à une température plus élevée, chacun des chaînons $CO^2H$ eux-mêmes pour arriver jusqu'à l'acide butyrique et l'hydrure de butyle :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Acide butyrique Hydrure de butyle.

Les oxydants (l'acide nitrique, le permanganate de potasse, etc.) changent l'acide tartrique en acide tartronique, oxalique et formique, en portant leur action sur les chaînons alcooliques CH.OH.

$$\begin{matrix} CO^2H \\ CH\cdot OH \\ CO^2H \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

Acide tartronique. — Acide oxalique.

C'est à l'oxydabilité de ces chaînons alcooliques CH.OH que les acides tartriques en solutions alcalines doivent la propriété de réduire les sels d'argent, d'or et de platine.

L'acide tartrique est bibasique et tétratomique, comme l'indiquent ses propriétés et sa formule de constitution dérivée de son mode de synthèse. Il donne des sels acides et des sels neutres :

$$(CO^2H)-(CH\cdot OH)^2-CO^2K \quad \text{et} \quad (CO^2K)-(CH\cdot OH)^2-(CO^2K)$$

Bitartrate de potasse. — Tartrate neutre de potasse.

Il se conduit aussi comme un alcool deux fois secondaire; les deux atomes d'hydrogène oxhydrilique des deux groupes CH.OH peuvent être successivement remplacés, en effet, par des radicaux d'acides :

$$\begin{matrix} CO^2H \\ CH-O\cdot C^2H^3O \\ CH-O\cdot C^2H^3O \\ CO^2H \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CO^2\cdot K \\ CH-O\cdot C^2H^3O \\ CH-O\cdot C^2H^3O \\ CO^2\cdot C^2H^5 \end{matrix}$$

Acide-éther diacétyltartrique. — Diacétyltartrate de potassium et d'éthyle.

Les diverses propriétés que nous venons d'exposer sont communes à tous les acides tartriques. Voyons maintenant celles qui les caractérisent chacun en particulier.

### ACIDE TARTRIQUE DROIT

C'est le plus répandu et le principal des acides tartriques. Il existe dans le jus de raisin et de beaucoup de fruits acides à l'état de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux (mûres, tamarins, racines de betterave). On le retire généralement du *tartre* et des *lies* qui se déposent lentement au fond des fûts de vin nouveau.

**Préparation.** — Le tartre brut, de couleur rouge ou grise suivant le vin dont il provient, est d'abord purifié par ébullition avec des argiles spéciales qui lui enlèvent sa matière colorante. Par évaporation de la liqueur filtrée on obtient la *crème de tartre* ou bitartrate de potasse.

Voici cette crème de tartre granulée, je la dissous dans 12 fois son poids d'eau chaude et je l'additionne de craie tant qu'il y a effervescence. La moitié de l'acide tartrique passe ainsi dans le précipité de tartrate de chaux qui se forme. L'autre moitié reste dans la liqueur à l'état de *tartrate neutre de potasse :*

$$\underset{\text{Bitartrate de potasse.}}{2C^4H^5KO^6} + CO^3Ca = \underset{\text{Tartrate de chaux.}}{C^4H^4CaO^6} + \underset{\text{Tartrate de potasse.}}{C^4H^4K^2O^6} + CO^2 + H^2O$$

A la liqueur filtrée j'ajoute alors assez de chlorure de calcium pour la précipiter complètement; tout l'acide tartrique qu'elle contient est transformé en tartrate calcaire :

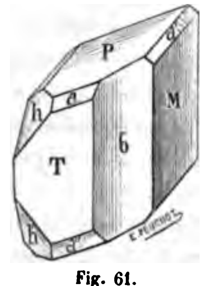
$$\underset{\text{Tartrate de K.}}{C^4H^4K^2O^6} + CaCl^2 = \underset{\text{Tartrate de Ca.}}{C^4H^4CaO^6} + 2KCl$$

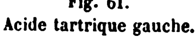
Le tartrate de chaux obtenu dans ces deux précipitations successives est alors décomposé par l'acide sulfurique chaud étendu de trois à quatre volumes d'eau. La chaux du tartrate passe à l'état de sulfate tandis que l'acide tartrique devient libre :

$$C^4H^4CaO^6 + SO^4H^2 = C^4H^6O^6 + SO^4Ca$$

On filtre et l'on évapore la liqueur à 30 ou 40 degrés dans des chaudières de plomb où l'on fait le vide.

Tel est le procédé classique encore très employé pour fabriquer l'acide tartrique. Aujourd'hui on a souvent recours à la méthode suivante, qui est plus rapide. Le tartre brut, ou les lies, sont directement traités par l'acide chlorhydrique et filtrés, l'acide tartrique et les tartrates acides passent dans la liqueur. On les sature par de la craie qui précipite tout l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux et l'on traite enfin celui-ci comme il a été ci-dessus dit.




Fig. 61.
Acide tartrique gauche.

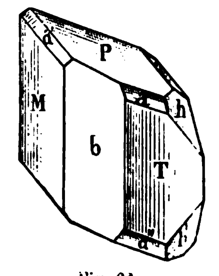


Fig. 62.
Acide tartrique droit.

**Propriétés.** — L'acide tartrique droit cristallise en prismes rhomboïdaux obliques hémièdres, c'est-à-dire que les facettes modificatrices secondaires *h, h'* de la forme type (fig. 62) se produisent sur un seul côté du cristal et non sur l'autre. Ces facettes apparaissent seulement du côté droit du cristal (fig. 62).

100 parties d'eau à 19° en dissolvent 75 parties; à 15°, environ

50 parties. Il est aussi très soluble dans l'alcool, et un peu dans l'éther. Sa saveur est fort acide, agréable au goût. Ses cristaux sont anhydres, translucides, incolores. Ils sont inactifs sur la lumière polarisée ; mais à l'état fondu ou en solution, ils la dévient à droite.

Le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide tartrique augmente avec sa dilution. La formule suivante, proposée par Landolf, donne le pouvoir rotatoire [α] pour la raie D du sodium :

$$[\alpha]_D = 15°06 - 0{,}131\ c,$$

formule où $c$ indique le nombre de grammes contenus dans 100 centimètres cubes de solution.

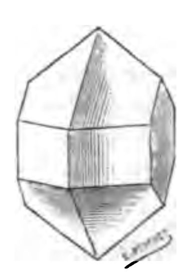
La rotation croît avec la température, ou par l'addition d'acide borique, substance qui n'a pas d'action par elle-même sur la lumière polarisée.

L'acide tartrique droit fond entre 170 et 180°, et se transforme, sans perte d'eau, en son isomère, l'*acide métatartrique*.

Les autres propriétés de l'acide tartrique droit sont communes aux divers acides tartriques et ont été déjà indiquées.

**Tartrates droits.** — *Tartrate de potasse neutre.* Il répond à la formule $(C^4H^4K^2O^6)^2,H^2O$. Il est déliquescent.

*Tartrate acide de potasse ou crème de tartre* $C^4H^5KO^6$. — Prismes durs rhomboïdaux droits (fig. 65). 100 parties d'eau en dissolvent à 10° 0,40 parties, à 100 degrés 6,90 parties. La crème de tartre est insoluble dans l'alcool absolu. Les vins en contiennent $2^{gr},5$ à 3 grammes *en moyenne* par litre. On l'extrait des dépôts de *tartres* des vins comme il a été dit ci-dessus.


Fig. 65.
Crème de tartre.

Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = +22°,61$.

Il est employé en teinture et impression comme mordant. En médecine on le prescrit, comme diurétique et alcalin ; en pharmacie il entre dans la préparation du sel de Seignette, de l'émétique et de la crème de tartre soluble. On le mélange souvent à la farine, surtout en Amérique, pour faire mieux lever la pâte et produire du pain blanc avec des froments médiocres.

*Tartrate double de potasse et de soude* (*Sel de Seignette ; Sel des tombeaux*, à cause de sa forme tumulaire). $C^4H^4KNaO^6,4H^2O$. — Il cristallise en prismes rhomboïdaux hémièdres. Il est très soluble dans l'eau. On l'emploie en médecine comme purgatif. Il sert à préparer la *liqueur cupropotassique* révélatrice du glucose.

*Tartrate de chaux neutre* $C^4H^4CaO^64H^2O$. — Il existe dans beaucoup de végétaux, dans les tartres bruts des vins, etc. Il se transforme facilement, sous l'influence de certains ferments, en propionate de chaux.

**Émétiques.** — Les émétiques résultent de la saturation de la crème de tartre ou d'un tartrate acide par un sesquioxyde métallique et quelquefois métalloïdique. Le plus connu est le *tartre stibié*, *tartrate de potasse et d'antimoine*, ou simplement *émétique*.

*Émétique* ou *tartre stibié*. — Il fut découvert par Adrien de Mynsicht en 1631 ; toutefois Basile Valentin paraît l'avoir déjà entrevu.

Pour l'obtenir, nous faisons ici bouillir 10 parties de crème de tartre, 70 parties d'eau et 7,5 parties d'oxyde d'antimoine. Ce dernier oxyde se prépare lui-même en traitant le chlorure d'antimoine par l'eau et les carbonates alcalins. Au bout d'une heure, lorsque la crème de tartre a dissous l'oxyde d'antimoine ajouté, on filtre bouillant, et l'émétique se dépose par refroidissement. On peut remplacer dans cette préparation l'oxyde d'antimoine par de l'oxychlorure ou de l'oxysulfure d'antimoine.

L'émétique se produit d'après l'équation :

$$2\begin{pmatrix} CO^2H \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CO^2K \end{pmatrix} + Sb^2O^3 = \begin{matrix} CO^2 - Sb^2O^2 - CO^2 & \\ | & | \\ CH\cdot OH & CH\cdot OH \\ | & | \\ CH\cdot OH & CH\cdot OH \\ | & | \\ CO^2K & CO^2K \end{matrix} , H^2O$$

Crème de tartre. Émétique.

le radical diatomique $Sb^2O^2$ unit ici les deux groupes monoatomiques $-CO^2-(CH.OH)^2CO^2K$, qui diffèrent de la crème de tartre par H en moins.

L'émétique forme des octaèdres à base rhombe, efflorescents, solubles dans 12 parties d'eau à 21° et dans 1,9 partie à 100 degrés. Ces solutions ont un goût nauséabond. Elles précipitent par l'alcool, le tannin, l'albumine. L'hydrogène sulfuré, en présence de HCl, donne avec elles un abondant précipité orangé de sulfure d'antimoine hydraté. Les bases ajoutées aux solutions d'émétique en précipitent de l'oxyde d'antimoine. Les azotates concentrés de calcium et de baryum, ceux de cuivre, d'argent, etc., précipitent par double décomposition des émétiques de calcium, baryum, cuivre, argent, etc.

Des lames de cuivre, de fer, d'étain, plongées dans une solution acidule d'émétique, précipitent l'antimoine sous forme d'un dépôt noirâtre.

Chauffé à 100°, l'émétique perd d'abord la molécule d'eau de cristallisation qu'il contient. A 200° il perd encore deux molécules d'eau :

$$\begin{matrix} CO - Sb^2O^2 - CO^2 & \\ | & | \\ CH\cdot OH & CH\cdot OH \\ | & | \\ CH\cdot OH & CH\cdot OH \\ | & | \\ CO^2K & CO^2K \end{matrix} = \begin{matrix} CO^2 - Sb^2O^2 - CO^2 & & \\ | & & | \\ CH & - O - & CH \\ | & & | \\ CH & - O - & CH \\ | & & | \\ CO^2K & & CO^2K \end{matrix} + 2H^2O$$

Au rouge blanc il se convertit en un alliage de potassium et d'antimoine disséminé dans un excès de charbon pulvérulent. C'est le charbon fulminant de *Serullas* qui, vous le voyez, prend feu et fait explosion dès qu'on y laisse tomber quelques gouttes d'eau.

*Émétiques de fer, de bore, d'arsenic, de bismuth.* — Les métaux aptes, comme l'antimoine, à donner des sesquioxydes fournissent aussi des émétiques.

On connaît l'*émétique de fer* ou *tartrate ferrico-potassique :*

$$\begin{array}{lcl} CO^2 - & Fe^2O^2 & - CO^2 \\ | & & | \\ CH \cdot OH & & CH \cdot OH \\ | & & | \\ CH \cdot OH & & CH \cdot OH \\ | & & | \\ CO^2K & & CO^2K \end{array}$$

qui constitue la partie active de certains médicaments tels que le *tartre chalybé* et les *boules de Mars* ou *de Nancy*, médicament obtenu par ébullition d'une décoction de plantes vulnéraires avec de la limaille de fer et de la crème de tartre. L'émétique de fer ou tartrate ferrico-potassique se prépare en traitant le tartre par du peroxyde de fer hydraté. Ce sont des paillettes amorphes, brunes, très solubles.

On prépare de même l'*émétique de bore*, ou *crème de tartre soluble*, au moyen du tartre et de l'acide borique. Il est fort soluble dans l'eau. On l'emploie comme laxatif doux à la dose de 15 à 30 grammes.

**Recherche de l'émétique dans l'économie.** — L'émétique est un vomitif puissant à la dose de 5 à 10 centigrammes. 50 centigrammes et moins suffisent pour donner la mort. Les malades éprouvent d'abord de la cardialgie, suivie de vomissements et de dévoiement; le pouls est petit, la figure grippée, hippocratique, la peau froide, la respiration anxieuse. Bientôt surviennent des vertiges, des convulsions, des syncopes, enfin la mort.

A l'autopsie on trouve les signes d'une violente gastrite : pustules, rougeur du canal intestinal, ulcérations. Le sang est sombre et le cœur vide.

La recherche de l'émétique se fait par les méthodes que nous avons exposées Tome I, Leçon XXV[e].

## ACIDE TARTRIQUE GAUCHE

Cet acide, découvert par M. Pasteur, provient du dédoublement du *racémate* ou *paratartrate de soude et d'ammoniaque* (fig. 64 et 65). Par évaporation les dissolutions de ce sel double donnent deux sortes de cristaux affectés de dyssymétrie moléculaire : les uns portent des

facettes hémiédriques $bb'$ placées sur l'une des arêtes de la base, les autres portent les mêmes facettes $aa'$ sur l'arête symétrique de l'autre côté de la base. On sépare mécaniquement ces deux sortes de cristaux, et l'on isole du tartrate gauche, par les procédés ci-dessus indiqués pour la préparation de l'acide droit, un acide tartrique *gauche*, c'est-à-dire tournant vers la gauche le plan de la lumière polarisée (fig. 65).

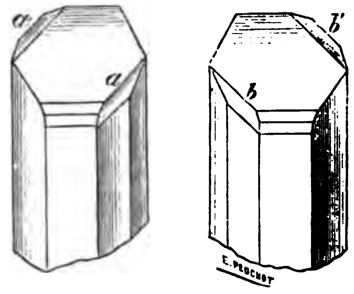


Fig. 64. Fig. 65.
Paratartrate de soude et d'ammoniaque.
(Cristaux droit et gauche.)

A l'exception de son pouvoir rotatoire et de ses facettes hémiédriques tournées à gauche, cet acide jouit de toutes les propriétés de l'acide droit.

### ACIDE RACÉMIQUE OU PARATARTRIQUE

L'acide racémique fut découvert par Kestner en 1822. M. Pasteur a montré qu'il dérive d'une *combinaison* à équivalents égaux des acides droits et gauches. Il peut être synthétiquement obtenu par leur union directe. Il se forme abondamment quand on chauffe à 175° les solutions d'acides tartriques : l'acide racémique, le moins soluble de tous, se sépare le premier (*Jungfleisch*).

Il forme des prismes efflorescents, répondant à la formule :

$$2\,(C^4H^6O^6),\,2\,H^2O$$

ils sont solubles dans 5,7 parties d'eau à 15°.

Les racémates diffèrent des tartrates par leur forme, leur solubilité et leur quantité d'eau de cristallisation. On a vu plus haut comment on sépare en sels droits et gauches le racémate double de soude et d'ammoniaque.

### ACIDE TARTRIQUE INACTIF OU MÉSOTARTRIQUE

C'est l'acide de synthèse qui s'obtient dans la transformation de l'acide bibromosuccinique en acide tartrique; il se produit aussi dans l'oxydation de l'érythrite et de la sorbite. Il se forme encore quand on fait longtemps bouillir les solutions d'acides tartrique ou racémique avec de l'acide chlorhydrique.

Il a été découvert par Pasteur parmi les composés qui résultent de l'action de la chaleur sur le tartrate de cinchonine.

L'acide mésotartrique ainsi que les mésotartrates cristallisent aisé-

ment. Ils sont inactifs sur la lumière polarisée. Mais quand on les chauffe longtemps à 175°, ils se transforment en racémates, sels dédoublables en acides tartriques droits et gauches, ainsi qu'il a été dit.

### ACIDE CITRIQUE

$C^6H^8O^7, \frac{1}{2}H^2O$

**Origine.** — Il fut isolé et distingué de l'acide tartrique par Scheele en 1784. G. Salet en indiqua la constitution en 1868. Sa synthèse totale fut faite en 1881 par MM. Grimaux et Adam.

On le trouve dans la plupart des fruits acides: citrons, oranges, groseilles, tomates et autres solanées, feuilles de cerisier, racine de garance, etc.

**Préparation.** — Le jus de citron, clarifié par une légère fermentation préalable, est additionné de craie à froid, filtré et porté à l'ébullition. Le citrate de chaux qui s'est formé, plus insoluble à 100°, se précipite, mais il se redissoudrait par refroidissement si la prolongation de l'ébullition ne le rendait peu à peu cristallin et difficilement soluble. On peut le laver alors à l'eau bouillante, et le décomposer par l'acide sulfurique étendu. La liqueur séparée de sulfate calcaire est évaporée sous basse pression. L'acide citrique cristallise.

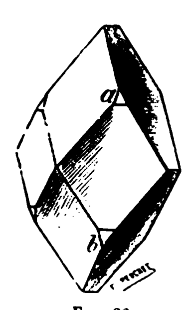


Fig. 66.
Acide citrique.

**Propriétés.** — Il se présente sous forme de gros prismes orthorhombiques (fig. 66) répondant à la formule $C^6H^8O^7, \frac{1}{2}H^2O$, prismes incolores, inodores, d'une saveur très acide. Il se dissout dans les trois quarts de son poids d'eau à 15° et dans la moitié de son poids d'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

C'est un acide *tribasique* et *tétratomique*. Il donne en effet trois séries de sels métalliques : mono, bi et trimétalliques. On connaît aussi trois séries d'éthers citriques : les éthers mono, bi et triéthyliques résultent de l'éthérification de cet acide par l'alcool ordinaire,

$$C^3H^5O \begin{cases} CO^2K \\ CO^2K \\ CO^2H \end{cases} \qquad \left( C^3H^5O \begin{cases} CO^2 \\ CO^2 \\ CO^2 \end{cases} \right)^2 \overset{''}{Ca^3}, 2H^2O \qquad C^3H^5O \begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$$

Citrate bibasique de potassium. — Citrate tribasique de chaux. — Citrate triéthylique.

Mais un quatrième atome d'hydrogène peut dans l'acide citrique être remplacé par un radical acide tel que $C^2H^3O$ ou ClIO ; en un mot, il contient encore un oxhydrile alcoolique et peut s'éthérifier. La constitution de cet acide répond donc à la formule :

$$C^3H^4(OH)(CO^2H)^3$$

indiquant qu'il est tribasique et monoalcoolique.

L'acide citrique fond dans son eau de cristallisation qu'il abandonne à 130°. Vers 175° il perd d'abord de l'eau de constitution et donne l'acide aconitique :

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^6H^8O^7} = H^2O + \underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6}$$

Cet acide, qui se trouve dans l'aconit et les prêles, est aussi tribasique. Il a pour formule de constitution : $C^3H^3(CO^2H)^3$.

Par l'action d'une plus forte chaleur, l'acide aconitique perd à son tour $CO^2$ et se transforme en deux acides bibasiques isomères, les *acides itaconique* et *citraconique :*

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6} - CO^2 + \underset{\text{Acides itaconique et citraconique.}}{C^3H^4(CO^2H)^2}$$

La potasse fondante transforme l'acide citrique en acétate et oxalate alcalin (*Gay-Lussac*) :

$$C^6H^8O^7 + 4KHO = C^2K^2O^4 + 2C^2H^3KO^2 + 3H^2O$$

Par l'acide sulfurique concentré l'acide citrique dégage vers 40° de l'oxyde de carbone et de l'acétone.

La réaction de la potasse sur l'acide citrique est expressive ; en tenant compte de cette réaction, de la production de l'acétone et de la tribasicité de l'acide citrique M. G. Salet lui avait donné en 1868 la constitution :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-CO^2H \\ | \\ (OH)-C-CO^2H \\ | \\ H-C-CO^2H \\ | \\ H \end{array}$$

qui indique à la fois sa tribasicité, sa tétratomicité, et la propriété de se dédoubler sous l'influence de l'eau aidée des alcalis caustiques en deux molécules d'acide acétique et une molécule d'acide oxalique.

Cette constitution de l'acide citrique a été vérifiée et sa synthèse réalisée par MM. Grimaux et Adam. Ils sont partis de la dichlorhydrine symétrique, de la glycérine bouillant (à 178°), $CH^2Cl-CH\cdot OH-CH^2Cl$, *éther-alcool secondaire* qui oxydé donne la dichloracétone symétrique $CH^2Cl-CO-CH^2Cl$.

Cette acétone traitée par l'acide cyanhydrique et l'eau leur a donné

un acide dichloré contenant comme chaînon intermédiaire le groupe $OH\text{-}C\text{-}CO^2H$ :

$$1^\circ \quad \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} + CAzH = \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ C \begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow CAz \end{matrix} \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

Dichloracétone symétrique. — Cyanhydrine de la dichloracétone.

$$\text{et } 2^\circ \quad \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ C \begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow CAzH \end{matrix} \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} + 2H^2O = OH - \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ C \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} - CO^2H + AzH^3$$

Cyanhydrine dichloracétone. — Acide intermédiaire dichloré.

Enfin ce dernier acide bichloré, traité par le cyanure de potassium puis par l'acide chlorhydrique, a fourni d'abord le cyanure correspondant à l'acide bichloré intermédiaire, c'est-à-dire $CH^2(CAz)\text{-}C(OH)(CO^2H)\text{-}CH^2(CAz)$, et cet acide, traité lui-même par l'eau et l'acide chlorhydrique, a donné l'acide citrique :

$$OH - \begin{matrix} CH^2(CAz) \\ | \\ C \\ | \\ CH^2(CAz) \end{matrix} - CO^2H + 2HCl + 4H^2O = OH - \begin{matrix} CH^2 \cdot CO^2H \\ | \\ C \\ | \\ CH^2 \cdot CO^2H \end{matrix} - CO^2H + 2AzH^4Cl$$

Il est juste d'ajouter que la cyanhydrine symétrique de l'acétone avait été déjà faite par Glütz et Fischer en 1871, dans le but d'arriver à la synthèse de l'acide citrique. (*Journ. f. prak. Chem.*, t. IV, p. 52.)

**Citrates.** — Les citrates se reconnaissent à leur sel de chaux plus insoluble à 100° qu'à froid (la solution d'acide citrique précipite l'eau de chaux à 100°), ainsi qu'au dégagement d'oxyde de carbone et d'acétone que donne l'acide sulfurique.

L'acide citrique réduit le chlorure d'or.

Les citrates, sauf les citrates alcalins, sont insolubles, mais ils se redissolvent dans un excès d'acide.

Les *citrates neutre et bibasique de potasse* sont cristallisés.

Le *citrate neutre de chaux*, plus soluble à froid qu'à 100°, se précipite à l'état amorphe lorsqu'on fait bouillir sa solution ; en prolongeant l'action de la chaleur il se change en un sel cristallin insoluble même à froid :

$$(C^6H^5O^7)^2Ca^3, 4H^2O$$

Le *citrate de magnésie* bimétallique s'obtient en dissolvant 42 parties de carbonate de magnésie dans 100 d'acide citrique. Il est utilisé en médecine comme purgatif.

A la façon de l'acide tartrique, l'acide citrique empêche la précipitation

des sesquioxydes de fer et d'aluminium par les alcalis. Cette propriété a été utilisée dans la méthode de dosage des phosphates naturels.

On emploie en médecine le *citrate ferrique* ainsi que le *citrate ferrico-ammonique*. Ce dernier se présente sous forme d'écailles amorphes qu'on obtient en dissolvant de l'oxyde ferrique dans de l'acide citrique en présence d'ammoniaque.

L'acide citrique est employé par les teinturiers pour aviver le carthame et la cochenille, et par les indienneurs comme mordant.

---

# VINGTIÈME LEÇON

ALCOOLS PENTABASIQUES. — ALCOOLS HEXABASIQUES : MANNITE, DULCITE, SORBITE ALDÉHYDES DE CES ALCOOLS ; GLUCOSES

---

## ALCOOLS PENTABASIQUES

La *pinite* et la *quercite*, corps isomères répondant à la formule $C^6H^{12}O^5$, peuvent être considérés comme des alcools pentatomiques $C^6H^7(OH)^5$.

### PINITE ET QUERCITE

$C^6H^{12}O^5$

**Pinite.** — Elle a été découverte par M. Berthelot dans les sucs exsudés d'une espèce de pin de Californie, le *pinus Lambertiana*.

C'est une substance d'un goût fort sucré, très soluble dans l'eau, un peu dans l'alcool, cristallisant en mamelons hémisphériques croquant sous la dent.

Elle précipite par l'acétate de plomb ammoniacal. Elle ne réduit pas le nitrate d'argent en présence de l'ammoniaque. La pinite ne fermente pas, ne donne pas d'oxydule rouge de cuivre avec le réactif cupro-potassique, n'est altéré ni par les alcalis ni par les acides étendus, froids ou chauds.

Elle s'éthérifie vers 200° lorsqu'on la chauffe avec les acides organiques.

**Quercite.** — Elle a été trouvée par Braconnot dans les glands de chêne. M. Berthelot a établi sa fonction alcoolique ; M. Prunier en a fait une étude détaillée.

Pour l'obtenir on fait fermenter l'extrait aqueux de glands de chêne dans le but de détruire les sucres ordinaires, on précipite la liqueur par l'acétate bibasique de plomb, on filtre et l'on évapore. La quercite cristallise par refroidissement.

Elle forme des prismes rhomboïdaux obliques hémiédriques, durs, très solubles dans l'eau, un peu dans l'alcool, légèrement sucrés. Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = +24°,7$. Elle fond à 223°.

La quercite est un alcool pentatomique. M. Prunier a décrit des éthers mono, tri et pentachlorhydriques de la quercite obtenus par l'action sur ce sucre, vers 100 à 140°, de l'acide chlorhydrique. L'éther pentachlorhydrique $C^6H^7Cl^5$ est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. A 200 ou 240 degrés la quercite donne des éthers pentacétique et pentabutyrique.

En même temps que s'élève sa température, la quercite, seule ou en présence des acides, perd de l'eau et se transforme d'abord en un premier anhydride :

$$2C^6H^{12}O^5 = \underset{\text{Éther ou 1}^{\text{er}}\text{ anhydride de la quercite.}}{C^6H^{11}O^4-O-C^6H^{11}O^4} + H^2O$$

puis elle fournit un nouvel anhydride, la *quercitane :*

$$C^6H^{12}O^5 = H^2O + \underset{\text{Quercitane.}}{C^6H^{10}O^4}$$

Ce second anhydride est apte lui-même à s'éthérifier.

Enfin vers 280° elle donne de l'*hydroquinone*, c'est-à-dire un *phénol :*

$$C^6H^{12}O^5 = 3H^2O + \underset{\text{Hydroquinone.}}{C^6H^6O^2}$$

Sous l'influence de l'acide iodhydrique la quercite se transforme à 130° en benzine :

$$C^6H^{12}O^5 + 4HI = C^6H^6 + 5H^2O + I^4$$

On voit donc que par ses dérivés la quercite appartient au groupe des corps cycliques que nous étudierons dans la seconde partie de ce volume.

Les alcalis concentrés donnent aussi avec la quercite, vers 200°, de l'hydroquinone, du pyrogallol et de l'acide malonique.

La quercite ne fermente ni avant ni après avoir subi l'action des acides dilués aidés de la chaleur. Elle ne réduit pas le réactif cupro-potassique.

## ALCOOLS HEXABASIQUES ET HYDRATES DE CARBONE

Les alcools hexatomiques, leurs aldéhydes, les polymères et les anhydrides de ces aldéhydes, constituent une grande classe naturelle de corps organiques que l'on a depuis longtemps rapprochés, vu l'analogie d'un grand nombre de leurs propriétés physiques et chimiques. Ce

groupe comprend les familles naturelles des *sucres*, des *substances amylacées*, des *gommes* et des *celluloses*. Ces corps ont une remarquable caractéristique : tous contiennent, par molécule, 6 atomes de carbone, ou un multiple de 6 atomes de carbone. Presque tous (il faut en excepter seulement la mannite et la dulcite) ont une composition fort remarquable : elle correspond à l'union de cinq ou de six molécules d'eau, à six atomes de carbone.

**Classification.** — Les alcools hexabasiques et leurs dérivés immédiats naturels peuvent être classés dans les six familles suivantes :

1^re^ FAMILLE. *Alcools hexabasiques proprement dits* ou *mannitides* : Seuls de ce grand groupe de corps, les mannitides contiennent deux atomes d'hydrogène de plus qu'il n'en faut pour constituer de l'eau avec tout leur oxygène. Ils ont pour composition commune $C^6H^{14}O^6$.

Ces alcools hexatomiques sont les suivants :

La *mannite;*
La *dulcite;*
L'*isodulcite;*
La *sorbite;*
La *perséite.*

2^e^ FAMILLE. Les *glucoses*, dérivés aldéhydiques des corps précédents, jouissent de la fonction mixte *alcool-aldéhyde* et répondent tous à la formule générale $C^6H^{12}O^6$. Ce sont :

Le *glucose*, le *lévulose*, les *galactoses ;*
L'*eucalyne*, la *sorbine;*
La *dambose ;*
L'*inosite.*

3^e^ FAMILLE. Les *saccharides* répondent à la formule commune $C^{12}H^{22}O^{11}$, qui en fait les premiers anhydrides des glucoses précédents. Cette famille comprend :

La *saccharose* proprement dite ou *sucre de canne ;*
La *mélitose*, la *mélézitose*, la *tréhalose;*
Le *lactose ;*
Le *maltose.*

4^e^ FAMILLE. Les *dextrines* et *gommes* solubles, qui répondent à la formule générale $C^{12}H^{20}O^{10}$, sont les seconds anhydrides des *glucoses*. Cette famille comprend :

Les *dextrines;*
Le *glycogène;*
Les *gommes solubles.*

5$^e$ Famille. Les *amyloses*, anhydrides polyglucosides, répondent tous à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$. Ils comprennent :

L'*amidon*, le *paramylon*, l'*inuline* ;
La *lichénine*, les *mucilages*, les *gommes insolubles*.

L'eau chaude ou froide gonfle ces divers principes et finit par les dissoudre en les hydratant.

6$^e$ Famille. Les *celluloses*, qui comprennent :

La *cellulose*, le *ligneux* ;
La *tunicine*.

Les celluloses répondent aussi à la formule générale des amylosés $(C^6H^{10}O^5)^n$, mais ici *n* est un nombre plus élevé. Ils diffèrent des composés précédents en ce qu'ils ne deviennent pas solubles au contact de l'eau.

On voit que si l'on en excepte la *mannite* et la *dulcite*, tous ces principes ont une composition qui correspond à *n* $C^6$ unis à *n* $6H^2O$ ou *n* $5H^2O$. Aussi, par abréviation, a-t-on appliqué à cette nombreuse classe de corps naturels le nom impropre d'*hydrates de carbone*, quoiqu'on n'ait jamais pu ni les obtenir en hydratant le carbone, ni les dédoubler régulièrement en eau et carbone pur.

**Propriétés générales des hydrates de carbone.** — Tous les principes précédents sont fixes et se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur. Seuls les corps de la première famille se volatilisent partiellement, mais en se détruisant en partie et donnant des produits humiques.

Sauf quelques principes de la 5$^{me}$ Famille (*gommes insolubles*) qui ne font que se gonfler ou ne se dissolvent qu'en se transformant, et la plupart de ceux de la 6$^{me}$ Famille, tous les hydrates de carbone sont solubles dans l'eau. Tous ou presque tous sont insolubles ou peu solubles dans l'alcool absolu et dans l'éther.

Beaucoup sont doux au goût (*mannite et congénères*, *glucosides*; *saccharose*).

Les acides faibles agissent, en présence de l'eau, sur un grand nombre de ces composés pour les hydrater et les dédoubler (*saccharose*, *lactose*, dédoublés en *glucosides* ; *cellulose* transformée en *hydrocellulose*), mais en même temps ces acides tendent à détruire la molécule instable qui se forme et à la faire passer à l'état de composés caraméliques ou humiques.

Les acides forts déshydratent et condensent simultanément les hydrates de carbone. Seul l'acide nitrique monohydraté forme avec la plupart d'entre eux des éthers nitriques véritables, corps explosifs tels que la xyloïdine ou le fulmicoton, susceptibles de saponification par les alcalis.

S'il est étendu, l'acide nitrique oxyde au contraire les hydrates de carbone en donnant avec les uns de l'acide saccharique, avec les autres de l'acide mucique isomère de l'acide saccharique, ainsi que divers autres acides tels que l'acide tartrique et l'acide oxalique.

Les acides saccharique et mucique sont les deux acides bibasiques qui dérivent régulièrement de l'oxydation normale des alcools en $C^6H^{14}O^6$,

$$C^6H^{14}O^6 + 4O = C^6H^{10}O^8 + 2H^2O$$

Voici la liste des hydrates de carbone qui donnent l'un ou l'autre de ces deux acides saccharique et mucique $C^6H^{10}O^8$, lorsqu'on les oxyde par l'acide nitrique :

| PRINCIPES QUI, EN S'OXYDANT, DONNENT DE L'**acide saccharique**. | PRINCIPES QUI, EN S'OXYDANT, DONNENT DE L'**acide mucique**. |
|---|---|
| *Mannite.* | *Dulcite.* |
| *Lévulose, glucose.* | *Galactose.* |
| *Saccharose.* | *Lactine.* |
| *Maltose, tréhalose.* | *Mélitose.* |
| *Mélézitose, saccharine.* | *Gommes solubles.* |
| *Dextrine.* | *Gommes insolubles* ou *mucilages.* |
| *Amidon, ligneux.* | |

Les *bases* diluées donnent avec les hydrates de carbone solubles, des combinaisons instables analogues aux alcoolates. En présence des alcalis et si l'on élève la température, ces principes se détruisent entre 150 et 200° en laissant de l'acide oxalique comme terme définitif; mais auparavant il se forme des produits caraméliques ou humiques.

Tous les principes sucrés peuvent, sous l'influence des cellules des divers ferments, se transformer les uns dans les autres, donner de l'alcool, et des alcools homologues en $C^nH^mO$, de l'acide carbonique, de l'hydrogène, etc. Le ligneux lui-même se transforme en produits acides, solubles dans l'eau.

Tous les hydrates de carbone s'unissent aux acides organiques, avec élimination d'eau, pour former des éthers saponifiables. Ces corps sont donc de véritables alcools polyatomiques (*Berthelot*).

La *mannite*, la *dulcite*, l'*inosite* sont des alcools hexatomiques.

Les *glucoses* se comportent comme des alcools pentatomiques et des aldéhydes, quelquefois comme des alcools hexatomiques incomplets.

La *saccharose*, les *gommes*, les *dextrines*, le *ligneux* sont des alcools polycondensés dérivés des glucosides.

La constitution des principes sucrés et de leurs anhydrides est certainement en rapport avec celle de la glycérine et de l'alcool propylique.

En effet, d'un côté, l'oxydation de la glycérine paraît avoir donné des glucoses; de l'autre, l'hydrogénation des glucoses donne l'alcool isopropylique $CH^3$-$CH(OH)$-$CH^3$ qui peut dériver lui-même régulièrement de la glycérine (*G. Bouchardat*).

**PREMIÈRE FAMILLE.** — ALCOOLS HEXABASIQUES

On a dit que cette famille comprend la *mannite*, la *dulcite*, l'*isodulcite*, la *sorbite* et la *perséite*.

### MANNITE

$C^6H^8(HO)^6$

**Origine.** — La mannite a été découverte par Proust dans la *manne*, véritable sucre qui se trouve dans le suc excrété par divers frênes. Sa fonction alcoolique a été établie par M. Berthelot.

Pour extraire la mannite, on reprend par l'eau chaude la manne du frêne, on la délaye avec du blanc d'œuf, on porte à 100° et l'on filtre; la liqueur se prend en masse. On l'exprime à la presse, on lave les cristaux, on les décolore au noir et l'on filtre à chaud; la mannite cristallise.

La mannite a été reproduite au moyen du glucose par l'action de l'hydrogène naissant dégagé de l'amalgame de sodium (*Linnemann*) :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + H^2 = \underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6}$$

**Propriétés.** — La mannite forme des aiguilles fines, rayonnant souvent autour d'un centre, appartenant au prisme rhomboïdal droit. Son goût est un peu sucré. Son pouvoir rotatoire gauche est très faible, $[\alpha]_D = 0,15$. Ce pouvoir rotatoire augmente en présence de l'acide borique.

La mannite est soluble à 18° dans 6,5 fois son poids d'eau et dans 1400 fois son poids d'alcool absolu.

Soumise à l'action de la chaleur, elle fond vers 166 degrés, en un liquide qui cristallise en refroidissant. Elle se sublime difficilement, et se transforme à 200° en *mannitane* :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} = \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^{12}O^5} + H^2O$$

à une plus haute température, la mannitane se déshydrate à son tour et donne le *mannide* $C^6H^{10}O^4$; enfin elle laisse un résidu charbonneux.

Sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique, aidé d'une chaleur assez modérée, la mannite se change en iodhydrate d'hexylène :

$$C^6H^{14}O^6 + 11HI = C^6H^{12},HI + 6H^2O + 10I$$

L'oxygène oxyde la mannite sous l'influence du noir de platine et fournit deux composés : l'*aldéhyde mannitique* ou *mannitose* $C^6H^{12}O^6$ et l'*acide mannitique* qui est monobasique $C^6H^{12}O^7$.

L'acide nitrique change d'abord la mannite en acide saccharique bibasique $C^6H^{10}O^8$, puis en acide oxalique.

La mannite ne réduit pas le réactif cupropotassique, même après ébullition avec les acides dilués.

Elle s'unit aux bases alcalines et alcalino-terreuses, à l'oxyde de plomb, etc. Elle précipite par le sous-acétate de plomb ammoniacal, si ses solutions sont concentrées.

Chauffée avec la potasse, elle donne un mélange d'acétate, formiate, propionate de potasse, avec dégagement d'hydrogène.

La mannite, chauffée seule à 200°, ou mélangée d'acide chlorhydrique fumant et portée à 100°, se transforme dans l'anhydride dont nous avons parlé plus haut, la *mannitane* $C^6H^{12}O^5$ corps neutre, cristallisant en tables hexagonales fusibles à 137°, insolubles dans l'éther, fort solubles dans l'eau et l'alcool, déliquescentes. La mannitane régénère la mannite sous l'influence de l'eau ; elle réduit le réactif cupropotassique. Elle peut, comme la mannite, s'éthérifier en présence des acides.

Le *mannide* $C^6H^{10}O^4$, qui en dérive par perte de $H^2O$, n'est plus apte à reproduire la mannite par hydratation.

Abandonnée avec de la craie et du fromage blanc, la mannite fournit beaucoup d'alcool, d'acide carbonique et d'hydrogène. Il ne se fait pas de glucose dans cette fermentation où des levures analogues à la levure de bière ne se rencontrent pas. Si l'on abandonne longtemps la mannite au contact du tissu du testicule, on obtient un glucose fermentescible doué du pouvoir rotatoire gauche (*Berthelot*).

**Éthers de la mannite.** — Ils ont été surtout étudiés par M. G. Bouchardat. On les obtient en chauffant de 100° à 180° la mannite et les acides correspondants.

On connaît une *mannite dichlorhydrique* $C^6H^8(OH)^4Cl^2$, une *mannite dichlorhydrique tétranitrique*, une *mannite hexanitrique* $C^6H^8(AzO^3)^6$. Celle-ci constitue des aiguilles soyeuses et blanches, fusibles à 70°, qui se détruisent rapidement par la chaleur et détonent énergiquement sous le choc. Il existe aussi une mannite hexacétique.

Tous ces éthers sont susceptibles de saponification.

On connaît aussi des éthers de la mannitane. Ils sont très solubles dans l'éther ordinaire, et se forment sous l'influence des acides en même temps que se produisent les éthers de la mannite.

### DULCITE OU MÉLAMPYRITE

$C^6H^{14}O^6$

Elle a été découverte par Laurent dans la manne de Madagascar. Elle existe aussi dans le *Melampyrum nemorosum*.

On peut la fabriquer artificiellement en hydrogénant la galactose ou le sucre de lait en solution dans l'eau (*G. Bouchardat*) :

$$\underset{\text{Galactose.}}{C^6H^{12}O^6} + H^2 = \underset{\text{Dulcite.}}{C^6H^{14}O^6}$$

La dulcite est une substance faiblement sucrée, cristallisant en prismes rhomboïdaux obliques, durs, n'agissant pas sur la lumière polarisée. Elle est assez soluble dans l'eau chaude, assez peu dans l'eau froide et l'alcool fort.

Elle fond à 188°, et se détruit à 300° en se carbonisant.

Vers 250° elle donne de la dulcitane, $C^6H^{12}O^5$ isomère de la mannitane.

Quand on oxyde la dulcite par l'acide nitrique étendu, il se fait de l'*acide mucique* (et non *saccharique* comme avec la mannite), ainsi qu'un peu d'acide racémique.

Les autres propriétés générales, entre autres l'éthérification qu'elle subit sous l'influence des divers acides, sont calquées sur celles de la mannite.

### ISODULCITE OU RHAMNODULCITE

$C^6H^{14}O^6$

Ce corps a été obtenu en dédoublant sous l'influence de l'eau et des acides, le quercitrin, matière tinctoriale du *Quercus nigra digitata*. Le quercitrin se transforme ainsi en quercétine et isodulcite :

$$\underset{\text{Quercitrin.}}{C^{33}H^{30}O^{17}} + H^2O = \underset{\text{Quercétine.}}{C^{27}H^{18}O^{12}} + \underset{\text{Isodulcite.}}{C^6H^{14}O^6}$$

La *xanthorhamnine*, matière tinctoriale du *Rhamnus infectoria* donne, dans les mêmes conditions, de la *rhamnétine* et de l'*isodulcite*.

L'isodulcite cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, hémiédriques, sucrés, dextrogyres. Oxydée par l'acide nitrique, elle se transforme en acide isodulcitique $C^6H^{10}O^6$. Elle réduit la liqueur cupropotassique.

### SORBITE

$C^6H^{14}O^6$

C'est un quatrième isomère des corps précédents. La sorbite a été découverte par M. J. Boussingault dans le jus du fruit du *Sorbus ancu-*

*paria*. Elle cristallise en fines aiguilles à base carrée. Elle fond à 112°. Elle est fort soluble dans l'eau.

Elle ne donne pas d'acide mucique par l'acide nitrique et ne réduit pas le réactif cupropotassique.

### DEUXIÈME FAMILLE. — GLUCOSES

Nous avons vu que, sous l'influence de l'air et du noir de platine, la mannite s'oxyde et donne, outre l'acide mannitique $C^6H^{12}O^7$, un composé répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$. Ce corps est la *mannitose*, glucose fermentescible, et premier aldéhyde de la mannite. Réciproquement, le sucre de raisin ou des fruits acides, le *glucose*, traité par l'hydrogène naissant, reproduit la mannite.

Ces deux glucoses sont donc, par leur origine et leurs fonctions, des aldéhydes de la mannite. Autour d'eux, viennent se grouper de nombreux isomères, différents chacun par quelques-unes de leurs propriétés, mais formant une famille naturelle de sucres à la fois aldéhydes et alcools. Voici leurs noms :

Le *glucose ordinaire* ou *dextrogyre*.
Le *lévulose* ou *glucose lévogyre*.
Le *glucose inactif* ou *mannitose*.
Le *galactose*.
L'*eucaline*.
La *sorbine*.
L'*inosite*.
Le *dambose*.

Parmi ces principes, il en est qui sont les *aldéhydes des alcools hexabasiques :* les six premiers sont dans ce cas. D'autres, tels que l'*inosite* ou *sucre de viande*, et le *dambose* ou *sucre de caoutchouc*, paraissent être des alcools hexabasiques non saturés; ils donnent des dérivés hexanitriques et ne réduisent pas le réactif cupropotassique.

Les *glucose*, *lévulose*, *mannitose*, *galactose* réduisent ce dernier réactif. Ils jouissent de la propriété de fermenter sous l'influence de la levure de bière, qui les transforme en alcool et acide carbonique.

L'*eucaline* et la *sorbine* présentent la plupart des caractères des *glucoses*, mais ne fermentent pas, même après avoir subi l'action de la chaleur en présence des acides dilués.

On a dit plus haut que le glucose pourrait être considéré comme de l'hexaldéhyde formique $(CH^2O)^6$. Sa formule reviendrait aussi à celle de la dialdéhyde glycérique $(C^3H^6O^3)^2$. Les végétaux paraissent produire le glucose par ces deux voies : toutefois, on n'est encore parvenu à

faire la synthèse d'aucun de ces corps. Il faut dire cependant que M. Renard a publié que l'électrolyse de la glycérine acidulée lui avait fourni, outre beaucoup d'autres produits, un glucose non fermentescible $C^6H^{12}O^6$ (*Compt. rend. Ac. Sciences*, t. LXXXI, p. 186, et t. LXXXII, p. 562). Mais cette affirmation demande à être confirmée.

### GLUCOSE ORDINAIRE OU DEXTROSE

$C^6H^{12}O^6$

On désigne cette importante substance sous les noms de *sucre de raisin*, *sucre de fruits*, *d'amidon*, *de chiffons*, ou de *sucre de diabète*.

Lowitz la distingua le premier en 1792 dans le jus de raisin, qui fut avec le miel longtemps employé à sucrer les liqueurs. En 1811, Kirchhoff montra qu'on peut obtenir ce sucre avec l'amidon, et en 1819 Braconnot le produisit avec le bois.

**Origine.** — Ce sucre se rencontre en abondance dans le miel et les fruits acides et doux : figues, raisins, prunes, etc., dont il forme la partie la plus facilement cristallisable. Il y est associé à la lévulose qui cristallise plus difficilement que lui. Ces deux sucres sont souvent accompagnés de *saccharose*. Le glucose existe en petite quantité dans le sang, le chyle, la lymphe, le blanc d'œuf, dans l'urine normale dès qu'il y a épuisement nerveux, mais surtout dans l'urine des diabétiques.

Les *saccharoses* (sucre de canne, maltose, lactine, etc.) le fournissent en même temps que la lévulose par leur hydratation, facile surtout en présence des acides minéraux étendus.

Le glucose est encore un produit constant de l'hydratation, par l'eau acidulée, de cette classe des corps naturels qu'on nomme les *glucosides* (salicine, amygdaline, phloridzine, etc.) :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{13}H^{18}O^7} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Saligénine.}}{C^7H^8O^2}$$

Enfin, on peut le produire, et on l'obtient en abondance, par l'hydratation de l'amidon et du ligneux :

$$\underset{\text{Amidon.}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + nH^2O = \underset{\text{Glucose.}}{nC^6H^{12}O^6}$$

**Préparation du glucose.** — Dans l'industrie, on prépare le glucose de la façon suivante :

Dans un cuvier de bois, dont le fond est muni d'un tube de plomb, contourné et percé de trous pour laisser passer la vapeur d'eau provenant d'un générateur sous pression, on place 5000 litres d'eau et 42 kilos d'acide sulfurique ordinaire. La vapeur que l'on injecte porte peu à peu le mélange à 102° ou 105°. On y fait alors couler en un

filet continu 2000 kilos de fécule délayée dans son poids d'eau. Lorsqu'au bout de quelques heures, l'absence de coloration bleue que produisait d'abord la teinture d'iode dans une prise de la liqueur indique que la saccharification est complète, on sature par de la craie, on laisse déposer, on filtre et l'on évapore rapidement et à basse température.

Le sirop ainsi obtenu, concentré à 40 ou 41° B[é] et coulé dans des tonneaux, s'y prend en une masse dure, blanc jaunâtre. Le sirop de glucose, un peu moins concentré, reste à l'état de sirop transparent très épais.

Mais il arrive souvent que l'on saccharifie l'amidon avec de l'acide chlorhydrique étendu et que le fabricant se borne, lorsque l'amidon est transformé, à saturer l'acide par de la soude ou de la chaux et à laisser prendre le tout en masse. Les chlorures solubles ainsi formés restent alors dans le glucose, en diminuent la qualité et en augmentent le poids. C'est une véritable falsification, d'autant plus condamnable que l'arsenic et autres impuretés provenant des acides employés restent aussi dans la masse.

Lorsque nous parlerons de l'amidon, nous reviendrons sur sa transformation en glucose au moyen de la diastase de l'orge germée qui produit simultanément le *glucose* et le *maltose* (*Voir* p. 303) :

$$\underset{\text{Amidon.}}{(C^6H^{10}O^5)^3} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Maltose.}}{C^{12}H^{20}O^{10}}$$

Le mélange de glucoses et de substance dextrinique ainsi produit porte le nom impropre de *maltose*.

On sait que les urines diabétiques contiennent du glucose. Pour l'en extraire, on les concentre dans le vide au 10[e] de leur volume. On additionne le sirop ainsi produit d'alcool à 90° et on abandonne le tout jusqu'à ce que le glucose cristallise (fig. 67). Ces cristaux sont le plus souvent mélangés d'une combinaison de glucose et de sel marin. On peut les purifier en les faisant recristalliser dans de l'alcool méthylique d'une densité de 0,810 à 20 degrés.

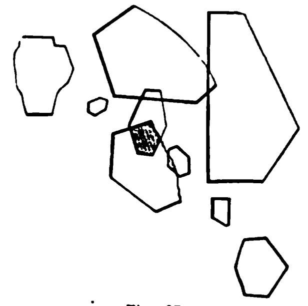


Fig. 67.
Glucose en grands cristaux isolés.

On peut extraire aussi le glucose du miel par un procédé analogue.

**Propriétés.** — Il cristallise généralement en mamelons opaques formés d'aiguilles blanches, tassées les unes contre les autres; elles répondent à la formule $C^6H^{12}O^6,H^2O$. La densité du glucose est de 1,55. Il est 2 fois et demie moins sucré que le sucre de canne. Il se dépose au sein de l'alcool à 90 degrés cent. en aiguilles rhomboïdales obliques, anhydres.

Il se ramollit à 60° et fond au bain-marie en se déshydratant. Les cristaux de glucose anhydre ne fondent qu'à 196°.

Le glucose se dissout dans 1,25 partie d'eau à 16° et dans 0,73 partie d'alcool bouillant d'une densité de 0,880. Ses dissolutions concentrées ne cristallisent que très lentement.

Le pouvoir rotatoire dextrogyre du glucose est de : $[\alpha]_D = +104°$ lorsqu'il vient d'être dissous, mais la valeur de $[\alpha]$ s'abaisse lentement, même à froid, très rapidement si l'on chauffe, et devient définitivement $[\alpha]_D = +57°,6$.

Le glucose anhydre fond d'abord lorsqu'on le chauffe. Vers 180 degrés il commence à perdre de l'eau et se change en un premier anhydride, le *glucosane :*

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = H^2O + \underset{\text{Glucosane.}}{C^6H^{10}O^5}$$

Ce glucosane est apte à se convertir de nouveau par l'eau bouillante en glucose fermentescible. Il est incolore et dextrogyre. A une température plus élevée, le glucosane se déshydrate lui-même et se transforme en produits caraméliques bruns ou noirs.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant produit par l'amalgame de sodium, le glucose se transforme dans l'alcool dont il est l'aldéhyde, c'est-à-dire en mannite $C^6H^{14}O^6$ (*Linnemann*). Il se fait en même temps de l'alcool isopropylique et un peu d'alcool ordinaire. (*G. Bouchardat.*)

Traité par l'acide nitrique étendu, le glucose donne divers acides, entre autres, et surtout, l'*acide saccharique* $C^6H^{10}O^8$; un peu d'acide tartrique, et de l'acide oxalique si l'oxydation est trop vive.

Par le brome et l'eau, ou le chlore et l'eau, le glucose se transforme en acide *gluconique* $C^6H^{12}O^7$ (*Hlasiwetz et Habermann*). Ce même acide se produit encore sous l'influence de l'oxydation du glucose à l'air provoquée par le *mycoderma aceti*.

Le glucose réduit à chaud les solutions des sels d'or, d'argent, de mercure, d'acétate de cuivre, de nitrate de bismuth. Sa réaction sur les solutions de ces deux derniers métaux permet de le doser. (Voir plus bas.)

Chauffé avec des acides étendus, le glucose se colore peu à peu et se change en produits ulmiques. Avec les divers acides concentrés, il donne des dérivés éthérés sur lesquels on reviendra.

Les bases solubles s'unissent au glucose. On connait le glucosate barytique $(C^6H^{11}O^6)^2Ba$; le glucosate diplombique $C^6H^{10}O^6Pb.PbO$, qui est insoluble.

Tous les glucosates sont fort altérables : leur solution jaunit puis brunit et dépose. En présence d'un excès de base, vers 130°, ils donnent de la pyrocatéchine, de l'acide formique et surtout lactique.

Une solution de glucosate calcique ou barytique très alcaline le dé-

vient de moins en moins. Il se fait lentement de l'*acide glucique* $C^{12}H^{18}O^9$ :

$$2C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{18}O^9 + 3H^2O$$

en même temps il se produit une matière de goût sucré, la *saccharine*, qui a la même composition que le sucre de canne $C^{12}H^{22}O^{11}$ (*Peligot*). Elle paraît appartenir aux séries cycliques.

L'ammoniaque longtemps chauffée avec le glucose donne, en petite quantité, deux bases faibles : ce sont les *glycosines* de M. Tanret, qui les a découvertes en 1885. L'une répond à la formule $C^6H^8Az^2$, l'autre à la formule $C^7H^{10}Az^2$.

Le glucose s'unit à divers sels, entre autres au chlorure de sodium. Cette combinaison a pour formule : $C^6H^{12}O^6,NaCl,H^2O$.

**Action des ferments.** — Nous avons vu (p. 129) en quoi consiste la fermentation du glucose. Sous l'influence de la levure de bière, il se transforme en alcool et acide carbonique en même temps qu'il se fait un peu de glycérine et d'acide succinique comme produits accessoires. M. Berthelot a depuis longtemps établi que les matières animales donnent également une faible proportion d'alcool lorsqu'on les met au contact du glucose mélangé d'une trace de bicarbonate de soude. On trouve aussi un peu d'alcool dans les cellules de beaucoup de fruits sucrés, surtout lorsqu'on conserve ces fruits dans l'acide carbonique.

On a vu que sous l'influence du ferment lactique le glucose se change en acide lactique et plus tard, surtout si la liqueur n'a pas reçu de craie ou d'alcali, en acide butyrique, acide qui se développe sous l'influence du *bacillus amylobacter* (*Voir* p. 198 et 230).

Enfin, dans les liqueurs acides, en particulier dans les jus de fruits, en présence des albuminoïdes et d'un ferment spécial, le glucose se transforme en une matière gommeuse, visqueuse, dextrogyre, en même temps qu'il se fait de la mannite en poids égal à celui de la gomme qui s'est formée, et qu'il se dégage de l'acide carbonique.

**Éthers du glucose.** — On les obtient en faisant réagir sur le glucose vers 100° les acides concentrés et mieux encore les acides anhydres ou les chlorures acides.

Le glucose traité par le chlorure d'acétyle donne naissance à la tétracétochlorhydrose de Cooley :

$$C^6H^{12}O^6 + 5C^2H^3OCl = C^6H^7O(C^2H^3O)^4Cl + C^2H^4O^2 + 4HCl$$

composé qui montre bien le caractère pentabasique de cet alcool.

On connaît de même un glucose pentanitrique $C^6H^7O(AzO^3)^5$, véritable éther nitrique, apte à cristalliser. On peut enfin citer l'éther tétratartrique du glucose $C^6H^7O(OH)(C^4H^5O^6)^4$.

Tous ces éthers sont susceptibles d'être saponifiés par l'eau, les acides

et les alcalis ; mais ceux-ci altèrent généralement la molécule de glucose qui tend à se former.

On connaît aussi le diéthylglucose $C^6H^8O^2(HO)^2(C^2H^5)^2$.

Enfin l'on obtient l'*anhydride glucosique* $C^6H^{11}O^5$-O-$C^6H^{11}O^5$ en traitant à froid et avec précaution le glucose en solution dans l'alcool concentré par l'acide chlorhydrique sec, qui se borne à enlever une molécule d'eau à deux molécules de glucose qu'elle unit pour former une combinaison neutre analogue à l'éther ordinaire $C^2H^5$-O-$C^2H^5$ (*A. Gautier*).

Beaucoup de composés naturels, tels que la salicine, la coniférine, l'amygdaline, etc., se décomposent, en présence de l'eau et des acides, en glucose et alcool, glucose et aldéhyde, etc... ; les corps qui donnent ainsi du glucose par leur hydratation sont nommés des *glucosides*. Ils sont très répandus dans les végétaux ; l'on y reviendra.

**Dosage du glucose.** — On peut doser le glucose : 1° en mesurant la rotation que ses solutions impriment à la lumière polarisée, rotation proportionnelle à la quantité de sucre en solution ; 2° par fermentation ; 3° par le réactif cupropotassique.



Fig. 68. — Appareil pour le dosage du glucose par fermentation.

Le dosage par fermentation se fait dans un matras (fig. 68) où l'on introduit la liqueur sucrée en même temps qu'un peu de levure de bière fraîche. Le tout est pesé, puis abandonné quarante-huit heures à 25 ou 30 degrés. A leur sortie du matras, les gaz produits passent à travers un tube à chlorure de calcium où ils abandonnent leur vapeur d'eau. Quand la fermentation paraît finie, lorsque la liqueur ne mousse plus, on aspire de l'air sec à travers tout l'appareil, puis on le repèse. La perte de poids est uniquement due à l'acide carbonique disparu. On en déduit le poids de glucose, sachant que 1 gramme d'acide carbonique correspond à 2$^{gr}$,155 de glucose anhydre.

On peut doser ce sucre au moyen de la liqueur cupropotassique. On prépare cette liqueur de la façon suivante : dans 160 grammes d'eau on dissout 40 grammes de sulfate de cuivre cristallisé. D'autre part, on ajoute 160 grammes de sel de Seignette à 500 grammes d'eau et l'on verse dans cette solution 130 grammes de soude à la chaux, dissoute dans 500 à 600 grammes d'eau. On mêle les deux liqueurs, cuprique et sodique, et l'on additionne le tout d'eau distillée de façon à obtenir 1154 centimètres cubes.

Pour faire un dosage de glucose dans une liqueur, on introduit dans un ballon de verre 10 centimètres cubes du réactif cupropotassique ainsi préparé. On étend de 3 à 4 volumes d'eau et l'on porte à l'ébullition. On verse alors dans la liqueur bleue bouillante la solution sucrée contenue dans une burette graduée, tant que la couleur bleue de la solution cupropotassique persiste. Dès que toute teinte bleue a disparu, on lit sur la burette le volume de liqueur sucrée employée. Ce volume contenait $0^{gr},05$ de glucose.

Les urines diabétiques très sucrées doivent être au préalable mélangées d'un volume d'eau exactement connu. On les verse ensuite au moyen de la burette graduée jusqu'à décoloration d'un volume déterminé du réactif cupropotassique bouillant et l'on calcule comme il est dit ci-dessus.

## LÉVULOSE

$C^6H^{12}O^6$

**Origine.** — Le lévulose existe à côté du glucose dans la plupart des fruits sucrés acides, dans le miel, etc.

On obtient aussi un mélange à poids égaux de glucose et de lévulose quand on *intervertit* le sucre de canne, c'est-à-dire quand on l'hydrate en présence de l'eau acidulée bouillante.

On peut préparer le lévulose à l'état de pureté en chauffant quelques heures, à 100°, l'*inuline*, sorte d'amidon dont nous parlerons bientôt, avec de l'eau acidulée de 3 à 4 centièmes d'acide sulfurique. Quand l'hydratation est complète on enlève l'acide employé par la quantité de baryte équivalente, l'on filtre et l'on évapore dans le vide. Le lévulose peut cristalliser lorsque, à l'état de sirop concentré, on le dissout dans l'alcool absolu tiède (*Jungfleisch*). Il a passé longtemps pour incristallisable.

Il forme de longues aiguilles brillantes, veloutées, déliquescentes, fort solubles dans l'eau et l'alcool aqueux. Il est plus doux que le glucose. Il dévie à gauche le plan de la lumière polarisée. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = -106$ à 15°. Mais ce pouvoir diminue à mesure que la température s'élève et finit par se réduire de moitié à 90 degrés.

**Réactions.** — Ses réactions sont celles du glucose, mais le lévulose est encore plus sensible à l'action de la chaleur, des acides et des bases. Celles-ci le transforment aisément en acide glucique et en saccharine.

L'acide sulfurique très étendu d'eau donne avec lui de l'acide *lévulinique* ou *acétopropionique* : $C^5H^8O^3 = C^3H^5(C^2H^3O)O^2$.

L'hydrogène naissant le transforme en mannite.

Le brome et l'eau l'oxydent en donnant de l'acide glycolique :

$$C^6H^{12}O^6 + 3O = 3C^2H^4O^3$$

### MANNITOSE OU GLUCOSE INACTIF

$C^6H^{12}O^6$

Ainsi qu'on l'a vu page 277, on obtient ce glucose en oxydant la mannite avec précaution. La mannitose est un sucre fermentescible.

### GALACTOSE

$C^6H^{12}O^6$

Lorsqu'on traite la *lactine* ou *sucre de lait* par de l'acide sulfurique étendu de 15 à 20 fois son poids d'eau, elle se transforme en glucose ordinaire et galactose :

$$\underset{\text{Lactine.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Galactose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Le galactose possède la plupart des propriétés du glucose. Il dévie à droite le plan de la lumière polarisée $[\alpha]_j = +83,3$. Il réduit le réactif cupropotassique. Il fermente en donnant de l'alcool sous l'influence de la levure de bière. Mais oxydé par l'acide nitrique, il se change en acide mucique, et non en acide saccharique; de même par l'hydrogène naissant il donne de la *dulcite* et non de la *mannite*.

### EUCALYNE — SORBINE

$C^6H^{12}O^6$

L'*eucalyne* se produit lorsqu'on fait agir la levure de bière sur le *mélitose* ou *sucre de la manne d'Australie* produite par certains *eucalyptus*. Le mélitose se dédouble en acide carbonique, alcool et eucalyne, *glucose infermentescible*. L'eucalyne réduit le réactif cupropotassique.

La *sorbine* signalée par M. Pelouze dans le fruit du sorbier des oiseaux ne paraît pas y exister. Cette substance avait été confondue avec la sorbite (*J. Boussingault*).

### INOSITE

$C^6H^{12}O^6, 2H^2O$

Ce sucre a été découvert par Scherer dans les muscles; il est abondant surtout dans le muscle cardiaque. On l'a trouvé dans la rate, les reins, le poumon, le foie. On l'a aussi nommé *phaséomannite*, parce qu'il existe dans les haricots verts. On l'extrait encore des pois, des feuilles de noyer, de chou, etc. Enfin, certaines urines contiennent de l'inosite (*Inosurie* de Gallois).

Pour la préparer on traite les urines inosuriques, ou les sucs végétaux ci-dessus mentionnés, successivement par de l'acétate de plomb et par un lait de chaux de façon à conserver toujours la liqueur neutre. Quand il ne se fait plus de précipité plombique, l'on filtre et l'on ajoute à chaud au *filtratum* de l'acétate de plomb ammoniacal. Le précipité, lavé modérément, est décomposé par l'hydrogène sulfuré; la liqueur est évaporée au dixième et conservée vingt-quatre heures au frais. Le liquide clair qui surnage est alors additionné de trois à quatre volumes d'alcool fort et bouillant; il se fait un abondant dépôt que l'on filtre. Généralement la liqueur alcoolique filtrée laisse cristalliser l'inosite par refroidissement. Si elle ne cristallisait pas, on ajouterait de l'éther en excès.

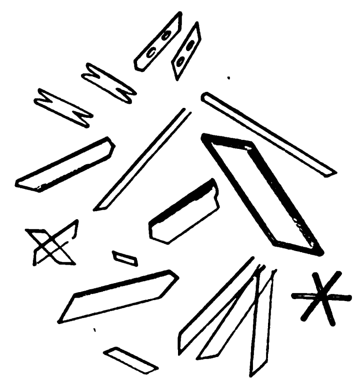


Fig. 69. — Inosite.

L'inosite se dépose en lamelles nacrées (fig. 69). Elle répond à la formule $C^6H^{12}O^6, 2H^2O$. Elle forme des prismes rhombes obliques, efflorescents, sucrés, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu et dans l'éther. Elle n'est pas douée du pouvoir rotatoire.

L'inosite ne subit pas la fermentation alcoolique; mais elle peut fournir des acides lactique et butyrique sous l'influence de ferments spéciaux. Elle ne donne pas d'oxydule de cuivre avec la liqueur cupropotassique. Bouillie avec ce réactif, elle le verdit; il se fait dès le lendemain un précipité verdâtre peu cohérent.

Les acides étendus n'altèrent pas l'inosite même à 100°.

Ce sucre donne avec l'acide nitrique fumant un éther hexanitrique explosif.

### DAMBOSE — BORNÉSITE — MATÉSITE

M. Aimé Girard a découvert dans le caoutchouc du Gabon une substance qu'il a nommée *dambonite* et qui est l'éther diméthylique d'un sucre spécial, le *dambose*. Ce glucose s'obtient en traitant la dambonite par les hydracides et l'eau. Il cristallise en prismes hexagonaux, solubles dans l'eau, fusibles à 212°.

La *bornésite* et le *matésite* sont deux sucres tout semblables retirés des caoutchoucs de *Bornéo* et de *Madagascar*.

# VINGT ET UNIÈME LEÇON

## SACCHARIDES

Les *saccharoses* ou *saccharides* répondent tous à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, qui correspond théoriquement au premier anhydride des glucoses :

$$2C^6H^{12}O^6 = H^2O + C^{12}H^{22}O^{11}$$

En fait, on peut passer des glucoses aux saccharoses par déshydratation.

Le groupe des saccharides forme la troisième famille d'hydrates de carbone.

### TROISIÈME FAMILLE. — SACCHAROSES

Cette famille comprend :

La *saccharose* proprement dite (du sucre de canne ou de betterave).
Le *maltose* (action du malt sur l'amidon).
Le *lactose* ou *sucre de lait*.
La *mélitose* (manne de Madagascar).
La *tréhalose* ou *mycose* (manne de Tréhala, sucre de champignons).
La *mélézitose* (exsudation du mélèze).

Tous ces corps se dédoublent, sous l'influence des acides, tantôt en deux glucoses identiques : Exemple : *maltose* qui se scinde en deux molécules de dextrose ; tantôt en deux sucres non identiques : Exemple : *saccharose* dédoublable en glucose et lévulose ; *mélitose* qui donne un glucose fermentescible et un sucre non fermentescible, l'*eucalyne*.

Ce phénomène de dédoublement des saccharides paraît se produire dans les végétaux ; d'autres fois c'est l'inverse qui a lieu. Le sucre de canne augmente par la maturation des oranges, en même temps que s'accentue leur goût sucré et que disparaît le glucose et le lévulose qu'elles contenaient. Le même phénomène se passe dans les sommités du sorgho qui mûrit.

### SACCHAROSE OU SUCRE DE CANNE

$C^{12}H^{22}O^{11}$

La canne à sucre fut importée d'Asie à l'époque des conquêtes d'Alexandre ; les anciens en retiraient le *miel de roseau*, mais le *saccharon* ou sucre des Grecs et des Romains, déjà connu bien avant

des Indiens et des Chinois, n'a été réellement fabriqué en grande quantité en Europe que vers la fin du dix-huitième siècle.

La saccharose fut longtemps retirée de la canne à sucre. Achard essaya le premier de l'extraire de la betterave où Margraf l'avait signalée et qui depuis est devenue, en Europe, la matière première qui nous fournit presque tout le sucre. Mais elle existe aussi dans le sorgho, la sève de l'érable, du bouleau; les racines de panais, carottes, navets, patates; les fruits du melon, du bananier, du dattier; les noix de coco, le nectar des fleurs, etc.

**Extraction de sucre de canne.** — La canne à sucre, lorsqu'elle est mûre, renferme à l'état frais :

| | |
|---|---|
| Eau . . . . . . . . . . . | 70 à 72 |
| Sucre de canne . . . . . . | 18 à 20 |
| Ligneux . . . . . . . . . . | 12 à 8 |
| | 100 |

Les tiges fraiches sont écrasées à l'aide de cylindres : on en retire le suc ou *vesou*. On le mélange de quelques centièmes de chaux (*défécation*); on le porte à l'ébullition; on enlève les écumes et on le cuit jusqu'à 25° B^é^, après l'avoir décoloré au moyen du noir et filtré. Cette concentration peut se faire à la vapeur ou dans le vide (fig. 70 et 71).

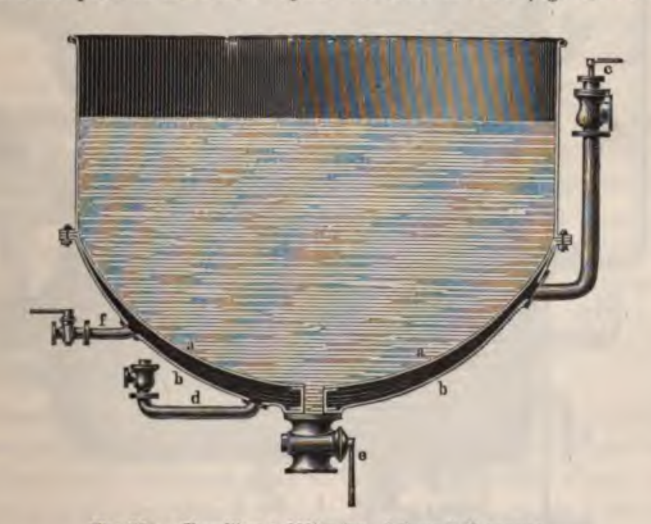



Fig. 70. — Chaudière à défécation. Cuisson à la vapeur.
*f.* Entrée de la vapeur; *c.* Sortie; *e.* Robinet pour extraire le sirop.

On fait couler le sirop concentré dans des cristallisoirs ou *rafraîchissoirs* où le sucre commence à cristalliser; on le sépare des eaux mères par un turbinage énergique; enfin on enlève les dernières eaux

au moyen de sirop de sucre pur. On obtient ainsi le *sucre de premier*

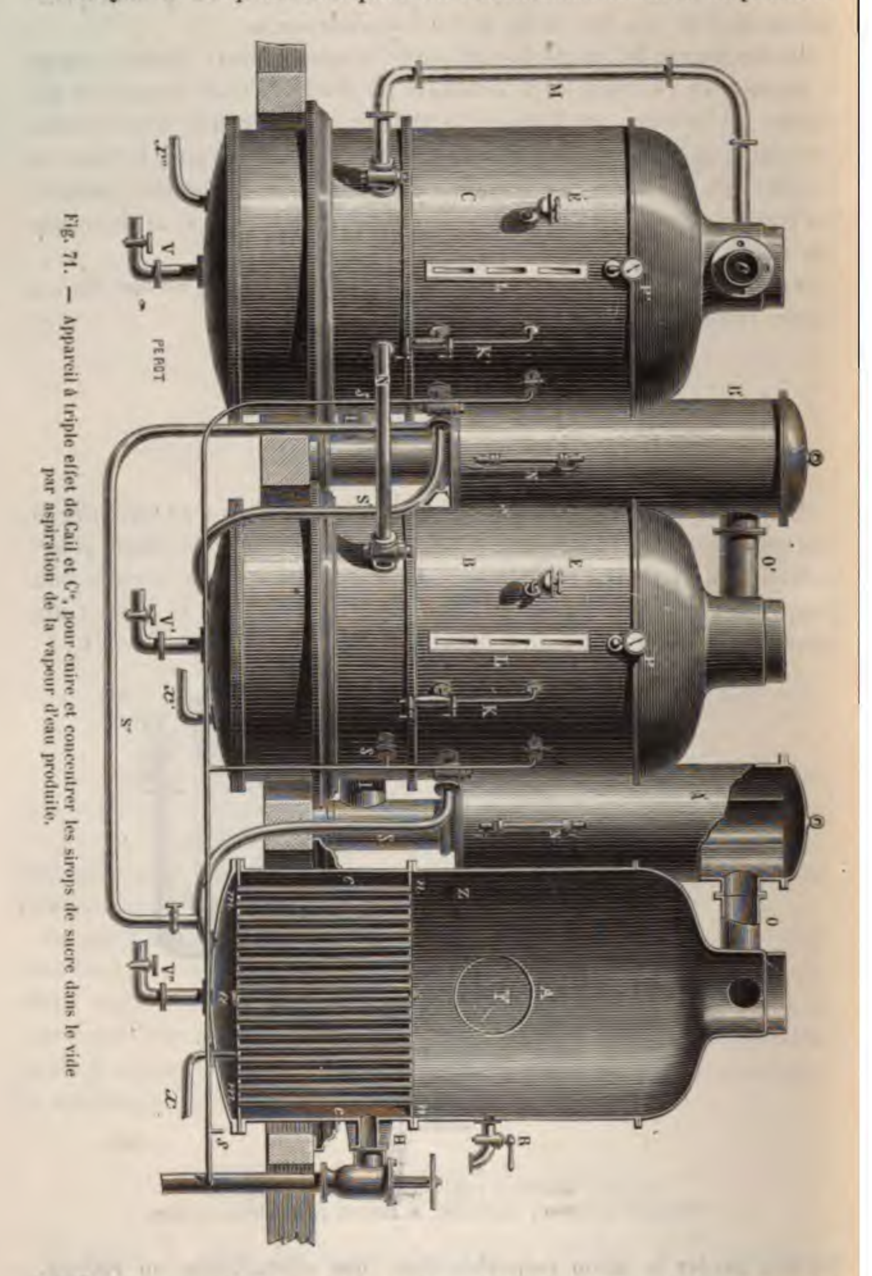


Fig. 71. — Appareil à triple effet de Cail et Cie, pour cuire et concentrer les sirops de sucre dans le vide par aspiration de la vapeur d'eau produite.

*jet*. Les sirops extraits sont concentrés et traités comme ci-dessus ; enfin les dernières eaux mères incristallisables constituent les *mélasses*.

Aux colonies, on étend d'eau ces mélasses et on les met à fermenter. Elles donnent ainsi le *rhum* ou *tafia*, eaux-de-vie spéciales qu'on extrait par distillation.

**Extraction du sucre de betterave.** — La betterave à *collet rose* de Silésie, et surtout celle à *collet vert*, renferment de 12 à 18 pour 100 de sucre.

Les racines de betteraves débarrassées de feuilles et lavées, sont râpées et la pulpe additionnée d'eau est exprimée fortement dans des sacs de laine. Le jus est soumis à la défécation et à la concentration comme on l'a dit pour le vesou ou jus de canne. On recourt ensuite le plus souvent aujourd'hui au procédé dit de la *double carbonatation*. On traite d'abord la liqueur par 2 ou 3 pour 100 d'hydrate de chaux : une partie du sucre passe à l'état de sucrate, on porte à 80° et l'on enlève la chaux par un courant d'acide carbonique. En répétant une deuxième fois cette opération, on élimine à peu près toutes les matières étrangères. La solution filtrée et décolorée sur le noir animal contenu dans des filtres spéciaux, est alors évaporée dans le vide au moyen d'appareils en cuivre (fig. 71) où des pompes enlèvent l'air et la vapeur, tandis que le jus arrive et se concentre d'une façon continue. Le sirop passe alors de nouveau à travers le *noir*, puis dans un dernier appareil à vide où se fait la *cuite en grains*, appareil où les jus se concentrent jusqu'à contenir 85 à 90 pour 100 de sucre. Il ne reste plus alors qu'à faire cristalliser ces sirops et à les priver de leurs eaux mères comme il a été ci-dessus dit pour ceux qui proviennent de la canne à sucre.

Le procédé précédent tend à être remplacé de jour en jour par le procédé dit *par diffusion*, qui épuise mieux de tout leur sucre les matières premières. Cette méthode indiquée d'abord par Mathieu de Dombasle est fondée sur le facile passage de la saccharose à travers les membranes ou le papier-parchemin que les sucs albumineux traversent difficilement. Les betteraves, découpées en lamelles ou *cossettes*, sont introduites dans les *diffuseurs* et épuisées méthodiquement de leur sucre au moyen de l'eau à 75°. Les liqueurs obtenues sont ensuite traitées comme il est dit plus haut pour le jus de la betterave.

**Raffinage.** — Le sucre ainsi produit est généralement brun jaunâtre (*cassonade*) et mélangé de 3 à 4 pour 100 de matières étrangères. Pour le raffiner on le redissout dans le tiers de son poids d'eau, on additionne de 4 à 5 centièmes de noir animal, puis, quand l'arrivée de la vapeur a porté le tout à l'ébullition, on ajoute encore 1/2 pour 100 de sang de bœuf. La liqueur s'éclaircit grâce à la coagulation de l'albumine du sang ; on la clarifie à travers des étoffes plucheuses (*filtres Taylor*), on la décolore en la faisant passer sous pression à travers de grands filtres remplis de noir en grain, enfin on la concentre dans le

vide (fig. 72). On l'introduit à ce moment dans des *rafraîchissoirs* où elle est sans cesse agitée jusqu'à ce que de petits cristaux commencent à s'y former. On la répartit alors dans des vases en cône renversé dits



Fig. 72. — Chaudière à cuire les sirops.

*formes* (fig. 73), où elle se solidifie; en retirant la cheville mobile qui ferme chacun de ces cônes par en bas, le sirop incristallisable qui baigne encore les cristaux du pain de sucre solidifié s'écoule, entraînant le reste des impuretés; on hâte quelquefois ce départ en faisant le vide à la partie *m* inférieure, ou bien en déplaçant les eaux mères du pain de sucre par un sirop de sucre blanc, que l'on verse à la partie superficielle de la forme. D'autres fois on recourt au *terrage*, c'est-à-dire que l'on place à la partie supérieure des pains de sucre un lit d'argile blanche qui s'imprègne peu à peu des eaux mères qui restaient encore entre les grains cristallins déjà solidifiés. On sèche enfin ces pains de sucre à l'étuve. On fait souvent disparaître le ton jaunâtre du sucre

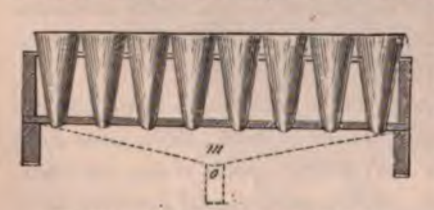


Fig. 73. — Lit de cônes à pains de sucre.

impur en ajoutant une matière colorante bleue. On la retrouve aisément en dissolvant le sucre.

**Sucre candi.** — Lorsqu'on pousse la concentration du sirop de sucre jusqu'à ébullition, celle-ci a lieu à 112 degrés. Le sirop jouit alors d'une densité de 1,38 (40 degrés Baumé), et cristallise en gros prismes si l'on a le soin de le maintenir dans une étuve chauffée à 60° durant quelques jours. Généralement dans les cristallisoirs préparés à cet effet, l'on tend des fils de chanvre où s'attachent les cristaux de sucre candi.

**Propriétés de la saccharose.** — Elle cristallise ainsi en prismes rhomboïdaux obliques (fig. 74), à facettes hémiédriques *a*. La densité de ces cristaux est de 1,606. Ils sont anhydres, durs, et répandent des lueurs quand on les casse dans l'obscurité. La saccharose est d'une saveur sucrée bien connue, douce et agréable au goût.

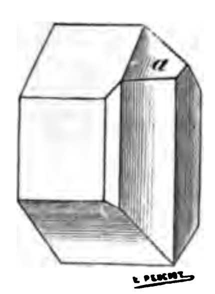


Fig. 74 — Saccharose.

Elle se dissout dans le tiers de son poids d'eau à 15°, dans le quart à 80°, dans le cinquième à 100°.

Le sirop de sucre des pharmaciens est fait avec : *sucre blanc* 1000 grammes, *eau* 525. Sa densité est de 1,545 à 15°; il marque 35° Bé; il bout à 105 degrés.

Les solutions aqueuses de saccharose dévient à droite le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire rapporté à la raie D, est $[\alpha]_D = +66°,55$. Il ne diminue pas avec le temps ni quand on fait bouillir les solutions.

La saccharose est insoluble dans l'éther et l'alcool absolu froid. Celui-ci en dissout à l'ébullition 1/80 de son poids seulement.

Ce sucre fond à 160° en un liquide épais et transparent qui, par refroidissement, donne une masse vitreuse (*sucre d'orge*) qui perd peu à peu sa transparence et tend à recristalliser.

Longtemps maintenu à 160°, le sucre se dédouble en glucose et lévulosane :

$$\underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^6H^{10}O^5}$$

Ce mélange soumis à l'action de la levure perd le glucose qui fermente, tandis que reste la lévulosane, qu'on peut recueillir et purifier.

Au-dessus de 160° le sucre perd de l'eau et donne des produits caraméliques (*caramélane*, $C^{12}H^{18}O^9$... *caramélène*, $C^{36}H^{50}O^{25}$...); puis il se décompose en donnant du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, des acétones, des hydrogènes carbonés divers, des phénols, enfin un charbon poreux très difficilement combustible.

La saccharose n'est point directement fermentescible; la levure de bière la transforme d'abord, grâce au ferment soluble qu'elle contient,

l'*invertine*, en un mélange de *glucose* et de *lévulose*, substances qui peuvent alors fermenter et donner de l'alcool et de l'acide carbonique.

La saccharose la plus pure donne toujours un peu de glycérine, d'acide succinique et d'alcool amylique au cours de la fermentation alcoolique.

Un ferment analogue à l'invertine existe dans la plupart des fruits sucrés.

L'hydrogène naissant transforme le sucre de canne en mannite.

L'oxygène fourni par les divers oxydants donne les produits que nous avons indiqués à propos du glucose.

Les acides minéraux étendus *intervertissent* le sucre de canne, c'est-à-dire qu'ils le transforment en un mélange, à poids égaux, de glucose et de lévulose :

$$C^{12}H^{22}O^{12} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Cette action est presque immédiate à 100°. L'eau pure peut même intervertir le sucre à chaud à la longue; à froid cette action de l'eau est hâtée par la présence des chlorures terreux et du sel ammoniac. Elle peut devenir très rapide sous l'influence des moisissures.

Si, à 100°, l'action des acides minéraux ou de certains chlorures minéraux acides vient à se prolonger, le sucre se change en un acide incolore, l'*acide glucique* $C^{12}H^{18}O^9$, puis en *acide apoglucique* brun $C^{24}H^{18}O^{15}$, et enfin en produits ulmiques noirs.

Au contact des acides sulfurique et chlorhydrique concentrés, le sucre ne tarde pas à carboniser.

L'acide nitrique fumant donne avec la saccharose des composés nitrés tels que le *saccharoside tétranitrique* $C^{12}H^{18}O^7(AzO^3)^4$.

Les acides organiques chauffés à 100-120° avec le sucre de canne forment avec lui divers éthers analogues aux glycérides. On peut citer le saccharoside tétratartrique $C^{12}H^{18}O^7(C^4H^5O^6)^4$.

Les *alcalis* et les autres bases fortes se combinent au sucre pour former des sucrates. Ces combinaisons s'altèrent lentement et donnent les produits que nous avons vus résulter de l'action des bases sur le glucose.

On connaît un *sucrate barytique* $C^{12}H^{20}BaO^{11}, H^2O$ cristallisé, soluble dans 50 parties d'eau; *des sucrates calciques* (*tri, bi* et *monocalciques*); des sucrates de plomb, etc... ; tous ces corps sont décomposables par l'acide carbonique.

Le sucre de canne s'unit aussi à quelques sels neutres : on peut citer entre autres le composé cristallin $C^{12}H^{22}O^{11}$, NaCl.

**Dosage du sucre de canne.** — Ce dosage peut se faire par diverses méthodes : 1° par *fermentation*. On suit dans ce cas la marche que nous avons exposée p. 284, pour le dosage du glucose par ce procédé; 2° par la *liqueur cupropotassique*. La saccharose se dose par ce réactif comme

on l'a dit pour le glucose, mais après que l'on a pris la précaution préalable d'*intervertir* la saccharose par ébullition avec un acide étendu, comme il a été dit plus haut. C'est dans les liqueurs interverties, dont on sature ensuite l'acide par un peu d'alcali, qu'on dose le glucose formé. 100 parties de glucose correspondent à 95 parties de sucre de canne ; 3° par le *polarimètre* ou *saccharimètre* (fig. 75). Ici l'on doit,

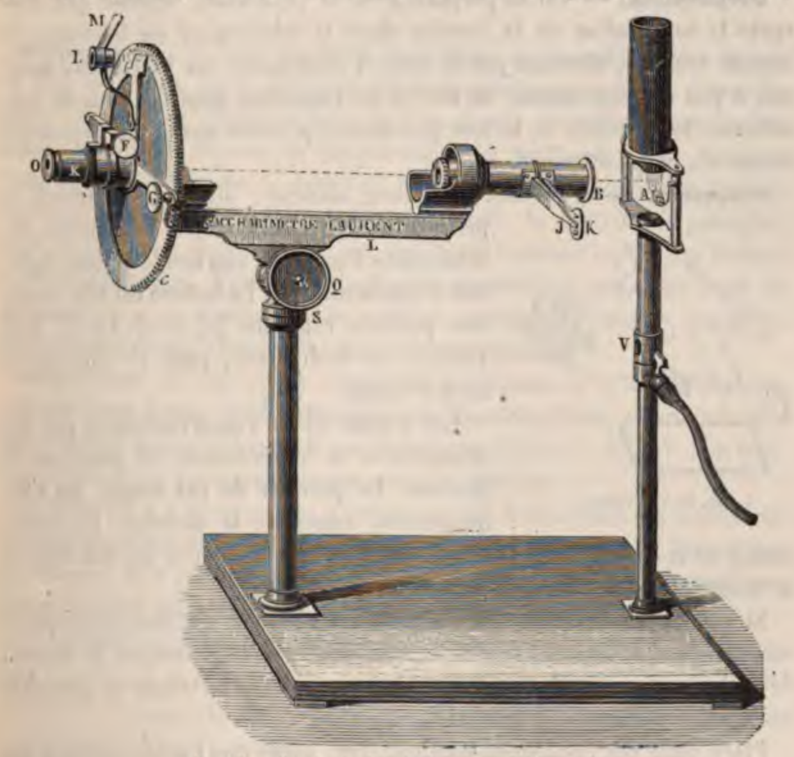



Fig. 75. — Saccharimètre à pénombre de Laurent.

en pratique, tenir compte non seulement des pouvoirs rotatoires du sucre de canne $[\alpha]_d = +73°,8$, mais encore de celui du glucose qui peut être mélangé avec lui ; les calculs relatifs à ce dosage sont les suivants :

Sachant que le pouvoir rotatoire du glucose est $[\alpha]_j = 57,6$, celui du sucre de canne $[\alpha]_j = +73,8$ et que l'inversion le change de signe et le réduit à 0,38 de sa valeur absolue, nous aurons, en exprimant par $d$ la déviation avant, par $d'$ la déviation après l'*inversion*, et par $x$ et $y$ les poids respectifs de saccharose et de glucose contenus dans la liqueur :

*Avant l'inversion :* $d = 73,8\,\frac{x}{100} + 57,6\,\frac{y}{100}$ | *Après l'inversion :* $d' = -73,8 \times 0,38 + 57,6\,\frac{y}{100}$

équations d'où il est facile de tirer les valeurs de $x$ et de $y$.

### ACTOSE OU LACTINE

$C^{12}H^{22}O^{11}, H^2O$

Le lactose, ou sucre de lait, mentionné pour la première fois par Bartholetti en 1619, existe dans le lait des mammifères et dans quelques sucs végétaux tels que le suc de *sapotilier*.

**Préparation.** — On le prépare avec le *petit-lait*, liqueur qui reste après la coagulation de la caséine dans la fabrication du fromage. Ce liquide évaporé, décoloré par le noir et abandonné en lieu frais, laisse peu à peu déposer autour de fils ou de baguettes disposés dans le cristallisoir, les cristaux de lactose groupés en prismes serrés qui rayonnent autour du corps étranger.

**Propriétés.** — C'est une substance blanche, dure, cristallisant en prismes rhomboïdaux droits, hémièdres, solubles dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. Le lactose est peu sucré. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = +49°,3$. Vers 150°, il se déshydrate, puis se change en acides bruns.

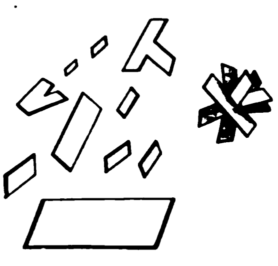


Fig. 76. — Lactose.

Les acides dilués l'intervertissent par hydratation et le transforment en galactose et glucose. Le premier de ces corps, en s'hydrogénant, engendre la *dulcite*, le second donne de la *mannite*. L'hydrogénation directe du sucre de lait fournit le même poids de ces deux alcools hexatomiques.

Si l'on oxyde le lactose, on obtient un mélange d'acides mucique et saccharique; le premier dérive de l'oxydation de la galactose, le second, de celle du glucose. Il se fait aussi un peu d'acide tartrique et peut-être succinique, enfin de l'acide oxalique.

Placé dans des conditions particulières, après que l'acide lactique qui s'est produit d'abord sous diverses influences, telles que l'aigrissement du lait, a interverti et rendu ce sucre fermentescible, le lactose peut fermenter alcooliquement. C'est à cette fermentation que la liqueur tartare faite avec le lait de jument, et qui porte le nom de *koumyz*, doit ses propriétés enivrantes. Le *kefir* est encore un ferment alcoolique du lait. Lorsque le lait s'aigrit spontanément, le lactose se transforme surtout en acide lactique.

### MALTOSE

$C^{12}H^{22}O^{11}, H^2O$

**Historique.** — En 1847, Dubrunfaut annonça que l'action de la diastase sur l'amidon ne produit pas du glucose, comme on le pensait alors, mais un autre sucre qu'il nomma *maltose*. Il le distingua du

glucose surtout par son pouvoir rotatoire qui est triple de celui de ce dernier sucre. Cette observation, d'abord contestée, fut depuis reconnue être exacte et complétée par de nouvelles recherches. En fait, l'amidon en s'hydratant se transforme en maltose et dextrine (*Musculus*) :

$$\underset{\text{Amidon.}}{(C^{12}H^{20}O^{10})^n} + nH^2O = \underset{\text{Maltose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Dextrine.}}{(n-1)(C^{12}H^{20}O^{10})}$$

**Préparation.** — Pour préparer le maltose, on transforme en empois un kilo de fécule en la délayant au bain-marie dans $4^{\text{lit.}}5$, d'eau. On laisse refroidir à 60-65 degrés, et l'on ajoute au mélange une macération, faite à 40 degrés, de 70 grammes de *malt* pulvérisé. Au bout d'une heure on porte à 100° et l'on filtre. On évapore la liqueur à moitié et on l'additionne de 5 litres d'alcool : la dextrine se précipite. Deux jours après, le *filtratum* est distillé et l'extrait repris par l'alcool à 90° centésimaux. L'extrait alcoolique concentré se prend au bout de quelques jours en une masse de maltose en cristaux confus. On le fait recristalliser dans l'alcool à 85 degrés centésimaux.

**Propriétés.** — Ce sucre répond à la formule $C^{12}H^{22}O^{11},H^2O$. Il se présente sous forme de rhomboèdres solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool que le glucose. Il est dextrogyre $[\alpha]_j = +139,3$. Son pouvoir rotatoire ne varie pas comme celui du glucose.

La diastase n'a presque pas d'action sur lui. Les acides, au contraire, le dédoublent par hydratation en deux molécules de glucose. *Avant interversion,* 100 parties de maltose réduisent le réactif cupropotassique comme le font 60 parties de glucose.

Le maltose est directement fermentescible.

## MÉLITOSE — TRÉHALOSE — MÉLÉZITOSE

**Mélitose.** — Ce sucre est contenu dans la manne d'Australie exsudée de certains *eucalyptus*. Il est légèrement doux et dextrogyre. Il possède presque toutes les propriétés de la saccharose et il en a la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ ; mais, oxydé par l'acide nitrique, il donne de l'acide mucique et non de l'acide saccharique.

Par les acides dilués il se tranforme en un mélange de glucose dextrogyre et d'*eucalyne* infermentescible répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$.

**Tréhalose** *ou* **mycose.** — C'est le sucre de la manne dite de *Trehala*, produite par un échinops, mais on l'a trouvée aussi dans le seigle ergoté, les champignons, les moisissures, d'où son synonyme de *mycose*.

Le tréhalose forme des octaèdres rectangulaires bien cristallisés, durs, très sucrés, répondant à la formule $C^{12}H^{22}O^{11},2H^2O$. Il est dextrogyre $[\alpha]_j = +220°$. Il ne fermente pas avec la levure de bière, et ce n'est

que lentement que les acides dilués le transforment à chaud en un glucose fermentescible.

**Mélézitose.** — Il s'extrait d'une exsudation sucrée du *Pinus larix*. On l'obtient sous forme de petits cristaux clinorhombiques sucrés répondant à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}, H^2O$. Il est dextrogyre $[\alpha]_D = +88°,51$. Il fermente mal sous l'influence de la levure de bière.

---

## VINGT-DEUXIÈME LEÇON

AMYLOSES — DEXTRINES — GLYCOGÈNE — GOMMES

Il existe dans les végétaux une série d'*hydrates de carbone* répondant à la formule $(C^6H^{10}H^5)^n$, corps insolubles, mais se gonflant sous l'influence de l'eau et passant aisément à une modification soluble. Tous ces corps, ou à peu près tous, sont insapides. On leur a donné le nom d'*amidons*, de *fécules*, de *gommes* ou *mucilages*. Ces principes ont tantôt, comme les amidons, une sorte de pseudo-organisation, tantôt ils sont amorphes ou mucilagineux comme les gommes et les mucilages, mais jamais ils ne sont cristallisés.

Sous l'influence de l'hydratation provoquée par l'eau, aidée surtout de la chaleur et des acides, ces corps se dédoublent en deux ou trois principes plus simples : il se fait généralement un mélange d'un glucose ou d'une saccharose avec un corps en $C^6H^{10}O^5$, isomère du principe amylacé ou gommeux. Ainsi l'amidon se change en *maltose* $C^{12}H^{22}O^{11}$ et *dextrine* $C^6H^{10}O^5$ ; la *bassorine insoluble* de la gomme adragante donne un *glucose* $C^6H^{12}O^6$ et une *gomme soluble* $(C^6H^{10}O^5)^n$. Mais, comme cette saccharose, ce maltose ou cette gomme ainsi produits peuvent à leur tour se dédoubler en deux molécules de glucose. On voit donc que ces matières amylacées doivent être considérées comme des polyglucosides provenant de l'union de plusieurs molécules de glucose unies avec perte d'eau.

Les équations suivantes montrent réciproquement comment se fait la complication moléculaire qui conduit, des glucoses, aux amyloses :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1° | $C^6H^{12}O^6$<br>Glucose. | + | $C^6H^{12}O^6$<br>Lévulose. | = | $C^{12}H^{22}O^{11}$<br>Saccharose. | + | $H^2O$ |
| 2° | $C^{12}H^{22}O^{11}$<br>Saccharose. | + | $C^6H^{12}O^6$<br>Glucose. | = | $C^{18}H^{30}O^{15}$<br>Substance amylacée. | + | $2H^2O$ |

Ainsi trois molécules de divers glucoses se sont unies avec perte de trois molécules d'eau pour former le principe amylacé $(C^6H^{10}O^5)^3$.

On voit que théoriquement rien ne s'oppose à ce qu'on puisse obtenir

de même l'union, avec perte d'eau, de deux molécules de glucose identiques ou différents. Ainsi l'on aurait :

$$2C^6H^{12}O^6 = 2H^2O + C^{12}H^{20}O^{10}$$
Glucose.

ou bien 4, 5, 6 molécules de glucose peuvent s'unir avec perte de 4, 5, 6 molécules d'eau :

$$4C^6H^{12}O^6 = 4H^2O + C^{24}H^{40}O^{20}$$

On pourrait arriver ainsi aux polymères successifs :

$$C^6H^{10}O^5 \ ; \ C^{12}H^{20}O^{10} \ ; \ C^{18}H^{30}O^{15} \ ; \ C^{24}H^{40}O^{20} \ ; \ \text{etc.} \ldots$$

substances qui ont toutes la même composition centésimale et répondant à la formule générale $(C^6H^{10}O^5)^n$. Les molécules, ainsi constituées, forment les divers principes amylacés ou gommeux.

Il est difficile, à cette heure, de fixer pour chacun d'eux le poids moléculaire; mais leur hydratation et leur transformation définitive en glucoses établit nettement leur constitution et leur nature d'anhydrides à la fois aldéhydiques et alcooliques.

Ces transformations des glucoses en matières amylacées et gommeuses se passent certainement dans les végétaux. A côté du glucose naissant dans la feuille, apparaissent bientôt la gomme et le mucilage dans la tige, l'amidon ou l'inuline dans les racines et les organes terminaux où ces principes amylacés viennent s'accumuler, en attendant que sous des influences inverses elles se redissolvent de nouveau à l'état de sucres ou de glucoses qui reparaissent, à un autre moment de la vie de la plante, dans le fruit et dans le bourgeon.

La grande famille des *principes amylosiques* comprend :

L'*amidon* et le *paramylon*,

L'*inuline*,

La *lichénine*,

La *bassorine* et les *mucilages*.

Tous ces corps ont la propriété de se gonfler dans l'eau et de s'y dissoudre lentement par hydratation surtout, à chaud, en présence des acides.

### QUATRIÈME FAMILLE : AMIDONS — PARAMYLOSE ET MUCILAGES

La matière amylacée se rencontre dans les organes très divers de la plante : les racines, les rhizomes, les tubercules (pommes de terre, patates, ignames, arrow-root...), les bulbes, la moelle (palmiers), les semences (blé, orge, seigle, riz, maïs, avoine, fruits du chêne, du châtaignier, des légumineuses). On a rencontré aussi la matière amylacée dans

quelques tissus animaux (articulations, peau, tissus pulmonaire et musculaire des jeunes embyrons...).



Fig. 77. — Sagou. Fig. 78. — Patate. Fig. 79. — Maïs.

Fig. 80. — Millet. Fig. 81. — Betterave.

*N. B.* — Dans ces figures, reproduites d'après Payen, les proportions entre la grosseur des divers grains d'amidon ont été observées.

On donne plus particulièrement le nom d'*amidon* à la matière amylacée extraite des graines de céréales et celui de *fécule* à celle qui s'extrait des autres parties de la plante.

**Extraction.** — Pour extraire l'amidon des farines et en particulier de

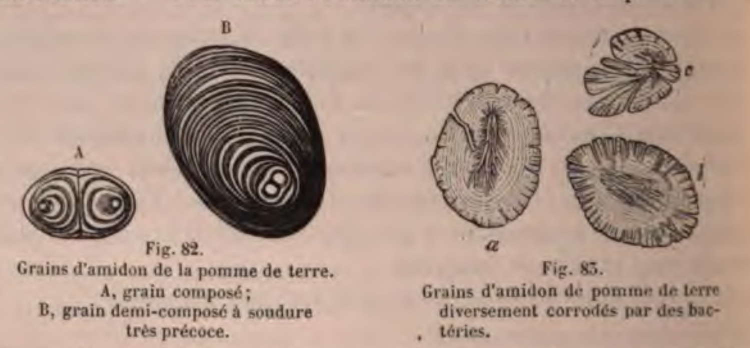



Fig. 82.
Grains d'amidon de la pomme de terre.
A, grain composé;
B, grain demi-composé à soudure très précoce.

Fig. 83.
Grains d'amidon de pomme de terre diversement corrodés par des bactéries.

celle de blé, on fait avec elles une pâte qu'on pétrit sous un filet d'eau dans une sorte de pétrin, dit *amidonnière*, où roule un cylindre cannelé. L'eau entraîne les grains d'amidon, et le gluten reste sous forme d'une masse élastique. On peut enlever à l'amidon les quelques particules de gluten que l'eau a enlevées en soumettant le produit brut à une fermentation provoquée par l'ensemencement de la liqueur où il baigne avec les eaux *sures* d'une fermentation précédente. Au bout de quelques jours le gluten s'est putréfié et l'amidon reste. On le lave à l'eau pure et on le laisse égoutter; enfin on le sèche



Fig. 84. — Amidon de blé.

sur des aires de plâtre d'abord, puis à l'étuve, où il subit un retrait qui le transforme en blocs allongés ou *aiguilles*. C'est sous cette forme de petits prismes irréguliers que le commerce le fournit.

Très souvent l'amidon se fabrique avec des farines ou des grains avariés. Dans ce cas, on l'extrait en faisant putréfier entièrement tout le gluten de ces farines, qu'on laisse séjourner dans de l'eau additionnée de quelques centièmes des liquides putrides provenant d'une fermentation antérieure. Il se dégage des gaz infects, de l'hydrogène, de l'ammoniaque, tandis que l'amidon imputrescible reste seul (voir fig. 83). On le purifie et on le sèche comme il est dit ci-dessus.

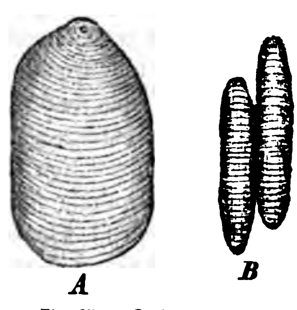


Fig. 85. — Grains d'amidon de l'Arrow-root (extrait du Rhizome du *Curcuma leucorrhiza*). *A*, grain de la surface; *B*, grains réunis par leur bord. — Gr. 540.

Si l'on veut extraire la fécule des tubercules de pommes de terre, on les râpe et on lave, sous un filet d'eau, leur pulpe placée sur un tamis. Celle-ci entraîne l'amidon qui se dépose le premier; on décante plusieurs fois pour extraire les débris passés à travers les mailles, puis on soumet la fécule à un lavage méthodique sur des tables inclinées analogues aux tables dormantes de l'industrie minière. On la sèche enfin sur des aires ou dans des étuves.

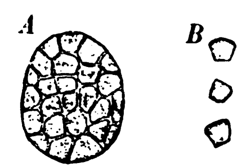


Fig. 86.
Amidon de l'*Avena sativa*.
*A*, grains composés;
*B*, grains partiels.

**Propriétés physiques.** — L'amidon constitue une poudre blanche formée de glomérules à structure semi-organisée de figure et de grosseur variables; on dirait que la substance amylacée s'est déposée dans ces glomérules autour d'un centre attractif. Les globules de l'amidon de blé sont irrégulièrement sphériques, ceux de la fécule de pommes de terre sont plus gros et de diverses formes, avec une sorte de noyau excentrique, ceux de la lentille sont comme comprimés en leur milieu, ceux du *tapioca*, ou amidon gonflé et aggloméré du manioc, sont comme polyédriques avec un centre bien visible.

Voici d'après Payen les longueurs du plus grand diamètre des grains d'amidon de diverses origines :

| | Millièmes de millimètre de diamètre. |
|---|---|
| Pommes de terre . . . . . . . . . . . | 140 à 185 |
| Grosses fèves. . . . . . . . . . . . . | 70 |
| Gros pois . . . . . . . . . . . . . . | 50 |
| Haricots. . . . . . . . . . . . . . . | 36 |
| Maïs . . . . . . . . . . . . . . . . | 30 |
| Graine de betterave . . . . . . . . . | 4 |
| — de *Chenopodium chinoa*. . . . . | 2 |

Chaque grain est formé d'une série de couches emboîtées, paraissant s'être déposées successivement à l'intérieur les unes des autres (voir fig. 77, 82 et 85). Au centre se trouve un espace souvent vide, présentant une dépression superficielle ou *hile*, par laquelle semble s'être fait le dépôt. Si l'on soumet certains de ces amidons à l'action de l'eau tiède, leurs grains se gonflent et s'entr'ouvrent, en laissant apparaître leurs couches successives un peu à la façon d'un artichaut qui s'exfolie.

La densité moyenne du grain d'amidon est de 1,5. Elle augmente du centre à la périphérie du grain.

**Propriétés chimiques.** — L'amidon séché simplement à l'air répond à la composition $C^6H^{10}O^5, 2H^2O$ ; desséché dans le vide sec, il ne contient plus qu'une molécule d'eau $C^6H^{10}O^5, H^2O$. A 100° il répond à $(C^6H^{10}O^5)^n$. Toutes ces formules doivent être d'ailleurs multipliées par un un nombre inconnu pour répondre au vrai poids moléculaire.

L'amidon n'est soluble ni dans l'éther, ni dans l'alcool, ni dans l'eau. Payen pense toutefois qu'une partie des grains d'amidon, la dernière déposée dans le glomérule, est encore soluble. Le broiement de l'amidon avec de l'eau froide fournit en effet une liqueur qui, après filtration, bleuit par la teinture d'iode. Si l'on délaye l'amidon dans de l'eau et qu'on chauffe, les globules d'amidon se gonflent en absorbant l'eau ambiante et arrivent à occuper jusqu'à 30 fois leur volume primitif. Il se forme ainsi une liqueur épaisse, translucide, qui constitue l'*empois*. Cette liqueur passe en partie à travers les filtres de papier, mais ne dialyse pas. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = +216°$.

Si l'on continue l'ébullition, une partie de l'amidon devient soluble. Cet amidon soluble s'obtient plus rapidement, soit en faisant bouillir l'amidon avec du chlorure de zinc et précipitant ensuite par de l'alcool, soit en malaxant et laissant au contact durant quelques heures une partie d'amidon dans un mélange de une partie d'acide nitrique fumant et deux d'acide ordinaire; additionnant ensuite d'eau et précipitant par l'alcool fort. Pour purifier l'amidon soluble on le lave avec ce dernier dissolvant tant que la liqueur reste acide; on redissout enfin l'amidon dans l'eau tiède et on l'en précipite définitivement par l'alcool.

L'*amidon soluble* est un corps blanc, pulvérulent, amorphe, soluble dans l'eau à 50 degrés. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = +218°$. Il se colore en bleu par l'iode et ne réduit pas le réactif cupropotassique.

L'amidon en grains maintenu longtemps à 100° se change en amidon soluble ; à 160° il passe à l'état de dextrine; enfin il se déshydrate.

L'action des acides sur l'amidon ordinaire se résume aussi en une série d'hydratations; il se fait successivement de l'amidon soluble, des dextrines et du maltose, enfin du glucose :

$$(C^6H^{10}O^5)^n + H^2O = (C^6H^{10}O^5)^{n-2} + (C^{12}H^{22}O^{11})$$

Amidon. Dextrines. Maltose.

Mais à leur tour ces dextrines sont diverses, même pour une seule substance amylacée : elles représentent, en effet, les produits successifs d'un dédoublement de plus en plus avancé. Elles diffèrent par leur condensation moléculaire et aussi par leurs propriétés. Avec l'amidon ordinaire, M. Musculus admet qu'il se forme successivement : l'*érythrodextrine*, qui se colore en rouge par l'iode; l'*achroodextrine* α, qui ne se colore plus par l'iode, et les *achroodextrines* β et γ, incolorables par l'iode et inattaquables par la diastase de l'orge, mais que l'eau et les acides transforment rapidement en glucose. Le maltose, second terme de l'hydratation de l'amidon, se transforme lui-même en glucose; de sorte que cette dernière substance devient le produit définitif de toutes ces hydratations successives.

Les mêmes transformations ont lieu sous l'influence de la *diastase*, ferment soluble de l'orge germée (voy. p. 281). On le prépare en délayant dans deux ou trois volumes d'eau à 40 degrés un volume de farine d'orge germée, et précipitant par l'alcool la liqueur filtrée en ayant soin de perdre les premières portions que l'alcool précipite. On obtient par une nouvelle affusion d'alcool une matière blanche, amorphe, très soluble dans l'eau. C'est la *diastase*, encore impure, mais suffisamment active.

Voici dans cette éprouvette placée dans un bain d'eau à 65° de l'empois assez épais. J'y verse un peu de cette diastase préparée comme il vient d'être dit. Presque aussitôt l'empois se liquéfie, et le maltose apte à réduire le réactif cupropotassique apparaît. Chauffée à 85 degrés, la diastase aurait au contraire perdu toute activité.

L'*invertine*, et le ferment salivaire ou *ptyaline*, agissent sur l'amidon comme la diastase. La levure de bière ne transforme pas l'amidon en alcool.

L'oxygène naissant et celui de l'acide nitrique ordinaire transforment l'amidon en acide oxalique. Le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique produisent avec lui de l'acide formique; le chlore, au sortir de ses combinaisons, l'attaque pour donner un peu de chloral.

Des traces d'iode colorent l'amidon insoluble ou soluble, mais surtout l'empois, en un bleu intense. Cette liqueur bleue se décolore à chaud et se recolore à froid. Elle précipite par quelques gouttes de chlorure de calcium ou de sulfate sodique une matière amorphe d'un bleu profond, improprement nommée *iodure d'amidon* et qu'on a utilisée en médecine.

L'amidon s'unit aux bases solubles. La baryte, la chaux le précipitent. Les acides concentrés l'éthérifient : on connaît un *acide amylosulfurique*. L'acide nitrique fumant dissout l'amidon et s'unit à lui. L'eau

précipite de cette liqueur épaisse la *xyloïdine*, véritable éther trinitrique de l'amidon $C^{18}H^{17}O^{12}(AzO^{5})^{3}$, corps explosif à 180 degrés ainsi que par le choc, apte à se réduire par le chlorure ferreux en régénérant de l'amidon soluble. (*A. Béchamp.*)

**Usages de l'amidon.** — L'amidon est employé à donner l'*apprêt* aux tissus neufs; il sert, comme on le sait, à empeser le linge ainsi qu'à divers usages de toilette. En pharmacie il entre dans la préparation de l'*iodure d'amidon* et du *glycérolé d'amidon*, empois d'amidon fait avec la glycérine.

Le commerce fournit diverses fécules alimentaires assez employées :

La *fécule de riz* et de *pomme de terre*, le *sagou* qu'on extrait de la moelle des palmiers (*Sagus Rhumphii ; S. farinifera; S. genuina*); l'*arrow-root*, qu'on retire des racines du *Maranta arundinacea ;* la *moussache*, fécule tirée de la racine d'une euphorbiacée, le *manihot utilissima ;* séchée humide sur des plaques chaudes, elle s'agglomère en petites masses qui portent le nom de *tapioca*, etc.

### PARAMYLON

L'*Euglena viridis*, petit animal de la classe des vers, contient des granules d'un amidon particulier que l'iode ne colore pas en bleu, que la diastase ne transforme pas, mais que les acides étendus hydratent et changent en un glucose fermentescible.

### INULINE

On a désigné sous ce nom des amidons *lévogyres*, non colorables en bleu par l'iode, et qui paraissent différer un peu les uns des autres suivant les plantes d'où ils proviennent. On en a signalé dans la racine d'aunée (*Inula helenium*) dans celle de chicorée, dans les bulbes de dahlia, topinambour, colchique, dans les atractylis, etc...

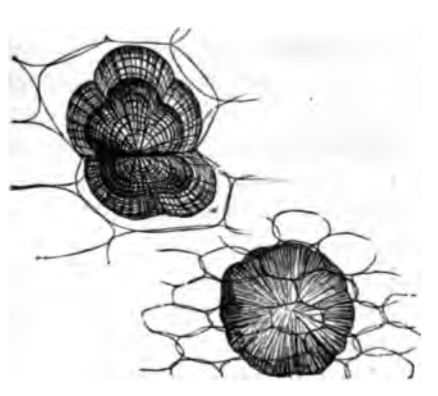


Fig. 87. — Sphéro-cristaux d'inuline dans les cellules végétales.

Pour obtenir l'inuline on râpe les tubercules de dahlia ou de topinambour et l'on épuise la pulpe par l'eau, qui entraîne l'inuline et la laisse déposer. On la purifie comme on l'a dit pour la fécule de pomme de terre.

Les granules d'inuline présentent une organisation rayonnée (fig. 87)

fort différente de celle des grains d'amidon. Ils se gonflent dans l'eau froide et se dissolvent à 100° ; l'alcool les précipite de cette solution.

Le pouvoir rotatoire lévogyre de l'inuline d'aunée est $[\alpha]_j = 32°$. Ce pouvoir varie suivant l'origine de la substance.

L'inuline prend au contact de l'iode une teinte brune fugitive. Elle réduit à chaud les sels d'argent et de cuivre en présence de l'ammoniaque :

L'ébullition avec l'eau la transforme en diverses substances possédant un pouvoir rotatoire gauche supérieur à celui dont elle est elle-même douée. Si l'action de l'eau continue, l'inuline se change en *lévulose*. Cette transformation est complète à 100°, au bout de quelques minutes, si l'on acidule la liqueur.

$$\underset{\text{Inuline.}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + nH^2O = \underset{\text{Lévulose.}}{nC^6H^{12}O^6}$$

## LICHÉNINE

C'est encore une substance que gonfle l'eau froide, et que dissout l'eau bouillante. Les acides étendus la changent en glucose.

Proust l'a extraite le premier des lichens et des mousses.

On épuise successivement par l'éther, l'alcool, la potasse diluée et l'acide chlorhydrique très faible, les lichens d'Islande (fig. 88). On reprend le résidu par de l'eau bouillante, on filtre, enfin l'on précipite la liqueur par de l'alcool.

On obtient ainsi une substance friable, jaunâtre, insapide, qui se dissout dans l'eau à 100° et se prend en gelée en se refroidissant.

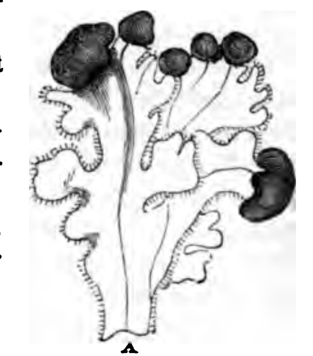



Fig. 88. — Lichen : *Physcia islandica*. Portion de thalle.

Une longue ébullition dans l'eau la transforme en une masse gommeuse. Les acides la saccharifient.

La lichénine a pour formule $(C^6H^{10}O^5)^n$, comme tous les amyloses.

## BASSORINE — MUCILAGÉINE

La *gomme de Bassora* produite par un cactus, et la *gomme adragante* récoltée sur les astragales, donnent, lorsqu'on les traite par l'eau froide, une épaisse gelée que l'on peut acidifier faiblement, purifier alors de ses sels solubles par dialyse, et dont on précipite enfin la substance mucilagineuse par l'alcool.

Les semences de lin, de coing, les racines de guimauve, les bulbes de l'*Orchis mascula* (*salep*) renferment des principes analogues aux amidons.

La *bassorine*, l'*adragantine* et les *mucilages* sont mal connus. On sait que, traités par les acides étendus, ils se changent en gommes solubles et en glucose ou galactose.

L'acide nitrique donne de l'acide mucique en oxydant ces divers principes.

## CINQUIÈME FAMILLE. — DEXTRINES — GLYCOGÈNE — GOMMES SOLUBLES

A côté des *amyloses* que nous venons d'étudier, se placent des corps de même composition centésimale qui en dérivent directement par simplification ou dédoublement moléculaire, mais qui en diffèrent par leur solubilité dans l'eau. Ce sont les *dextrines*, le *glycogène* et les *gommes solubles* qui forment notre cinquième famille d'hydrates de carbone.

### DEXTRINES

Signalées d'abord par Biot, puis étudiées par Persoz, Payen, Bondonneau, Musculus, Mering, O'Sullivan, les substances que l'on a confondues sous le nom de *dextrines* dérivent toutes de l'amidon, ainsi que nous l'avons vu plus haut, par une série d'hydratations et de dédoublements successifs. De cette réaction résultent à la fois du maltose et des dextrines :

$$\underset{\text{Amidons.}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + H^2O = \underset{\text{Dextrines.}}{(C^6H^{10}O^5)^{n-2}} + \underset{\text{Maltose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}}$$

L'on a cru longtemps que ces dextrines étaient non seulement une seule et même substance, mais aussi qu'elles constituaient le premier et unique isomère résultant de la transformation de l'amidon sous l'influence des acides dilués ou de la diastase. M. Musculus a montré que non-seulement il se forme simultanément dans ces réactions du glucose ou du maltose et de la dextrine, mais encore que l'on avait confondu sous le nom univoque de *dextrine* une série de corps successivement formés, répondant tous à la composition isomérique $(C^6H^{10}O^5)^n$, mais dans lesquels $n$ devient de plus en plus petit quand on passe d'une dextrine à celle qui la suit au cours de ces transformations successives.

Nous avons déjà dit que dans l'action du maltose ou des acides étendus sur l'amidon, trois ou quatre dextrines se produisent simultanément. Parmi ces dextrines, et dans l'ordre de leur simplification de plus en plus grande, on a distingué :

L'*érythrodextrine*, ainsi nommée parce qu'elle se colore en rouge brun par l'iode. Elle est soluble dans l'eau froide, et se transforme, sous l'influence de l'eau acidulée, à la fois en maltose et dans les dextrines suivantes avec la plus grande facilité. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = +213°$.

Les *achroodextrines* α, β et γ sont des dextrines qui suivent la précédente dans l'ordre de leur formation, et qui s'en distinguent en ce qu'elles ne se colorent pas par l'eau iodée. Elle réduisent faiblement le réactif cupropotassique.

L'*achroodextrine* α est encore saccharifiable par la diastase, quoique difficilement. L'*achroodextrine* β ne l'est plus, mais elle se saccharifie assez bien par les acides dilués. Enfin l'achroodextrine γ se transforme très difficilement en glucoses par les acides étendus d'eau, et n'est pas davantage attaquable par la diastase.

Toutes ces dextrines ne constituent peut-être pas des états isomériques parfaitement définis.

Ce qu'on nomme *dextrine* dans l'industrie est un mélange où prédomine l'*érythrodextrine*. La dextrine commerciale s'obtient en humectant 100 kilos de fécule avec 300 kilos d'eau mélangée de 2 kilos d'acide nitrique. La pâte ainsi obtenue est séchée à l'air, puis maintenue une heure à 120°. Au bout de ce temps, la matière est devenue, en grande partie, soluble dans l'eau et colorable en pourpre par l'iode. C'est une fine poudre jaunâtre, soluble, d'un goût douceâtre, poisseuse, apte à coller le papier à la façon de la gomme arabique, qu'elle sert à frauder. Dans cette dextrine on trouve, outre les dextrines ci-dessus, du glucose ou du maltose, et un peu d'amidon inattaqué. Si l'on veut la purifier, on la lave à l'alcool, qui dissout le glucose, puis on en fait un sirop épais que l'on reprécipite par l'alcool fort; on répète plusieurs fois ce traitement; on enlève les dernières portions de glucose par ébullition avec l'acétate de cuivre en présence de potasse, on sature l'alcali par l'acide acétique, et l'on reprécipite les dextrines par l'alcool. Ainsi préparée, la *dextrine* proprement dite forme une masse grisâtre, gommeuse, amorphe, hygrométrique, soluble dans l'eau, à laquelle elle communique la viscosité de la gomme. Elle est insoluble dans l'alcool fort et dans l'éther. Elle ne réduit plns le réactif cupropotassique.

En présence du brome et de l'eau la dextrine s'oxyde et donne l'acide dextronique $C^6H^{12}O^7$.

La dextrine fermente au contact de la muqueuse stomacale, et donne un mélange d'acides lactique et paralactique. (*Maly*.)

Si l'on dissout à froid le glucose dans l'acide sulfurique, et si l'on ajoute à la liqueur un excès d'alcool concentré, on voit se déposer peu à peu une matière analogue à la dextrine, mais douée d'un moindre pouvoir rotatoire. M. Musculus, qui a fait cette observation, pense

que cette dextrine provient de l'union de trois molécules de glucose en une seule molécule avec perte d'eau.

Les divers réactifs se comportent avec les dextrines comme avec le glucose.

On peut éthérifier la dextrine. On connait la *dextrine tétranitrée* $C^{12}H^{16}O^{6}(AzO^{5})^{4}$. La dextrine s'unit aussi aux acides organiques.

Elle précipite par l'acétate de plomb ammoniacal.

On a signalé des dextrines dans la viande de cheval, le sang des animaux, l'urine des diabétiques, la manne du frêne, etc.

Il devrait exister des substances lévogyres correspondant à la dextrine comme la lévulose correspond au glucose. Kuhlnemann aurait rencontré une de ces substances dans l'orge germée. Il l'a nommée *sinistrine*. Cette dextrine lévogyre paraît se confondre avec les α et β *amylanes* de O'Sullivan. (Voir sur ce point le *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 514.)

## GLYCOGÈNE

**Origine.** — Nous venons de voir que les dextrines ont été signalées dans les tissus animaux. La *dextrine animale* a été découverte par Cl. Bernard et nommée par lui *glycogène*. Ce corps existe surtout dans le foie; mais Bernard l'a rencontré aussi dans le placenta, les tissus embryonnaires, les leucocythes, le pus, les productions épithéliales, les muscles des vertébrés et des invertébrés. L. Errera l'a signalé dans les champignons ascomicètes; enfin, divers végétaux appartenant aux genres *Solanum*, *Linum*, *Mahonia*, *Lhemania* contiennent des substances fort analogues, sinon identiques, au glycogène.

**Préparation** — On reçoit dans un mortier chaud le foie d'un jeune animal qui vient d'être sacrifié ; on le réduit aussitôt en pulpe et on le jette dans vingt fois son poids d'eau bouillante. Après dix minutes, on filtre et l'on épuise encore le résidu par de l'eau bouillante tant que celle-ci passe trouble. Les liqueurs réunies sont concentrées dans le vide, puis additionnées de 5 à 6 fois leur volume d'alcool. Le glycogène se sépare à l'état de flocons jaunâtres; on les soumet durant une heure à l'ébullition avec une lessive faible de potasse, puis on neutralise la liqueur par l'acide acétique et l'on ajoute de l'alcool. Le glycogène se précipite alors; on le lave à l'alcool et à l'éther, enfin on le sèche.

**Propriétés.** — C'est une poudre blanche, légère, amorphe, neutre au goût. Elle se dissout dans l'eau, qu'elle rend opalescente. Sa solution est faiblement dextrogyre $[\alpha]_D = +211°$. Elle a juste le pouvoir rotatoire de l'érythrodextrine.

Séché à 100°, le glycogène répond à la formule $(C^{6}H^{10}O^{5})^{6},H^{2}O$.

En présence des acides minéraux très affaiblis et à 100°, le glycogène se transforme en glucose. La diastase et les ferments de la salive et du pancréas le changent en achroodextrine et maltose. Ce dernier paraît identique à celui qui provient de l'action de la diastase sur l'amidon ordinaire.

Le glycogène n'est pas altéré par les solutions étendues de potasse caustique. En présence des sels cupriques et de la potasse, il dissout l'oxyde de cuivre sans qu'il y ait de réduction même à chaud.

Le glycogène est soluble dans l'acide acétique concentré.

L'iode en solution dans l'iodure de potassium le colore en rouge vineux foncé.

L'acide nitrique ordinaire ne donne pas avec lui d'acide mucique. A chaud, il le transforme en acide oxalique. On connaît un nitroglycogène.

## GOMMES SOLUBLES : ARABINE, PECTINE

**Arabine.** — Suivant M. Fremy, la gomme arabique sécrétée par diverses sortes d'*acacias* est formée d'une combinaison d'arabine $C^{12}H^{20}O^{10}$ avec la chaux et la potasse (*arabinate* ou *gummate de chaux* ou *de potasse*).

Il est probable que beaucoup de substances gommeuses ou mucilagineuses contiennent aussi de l'*arabine* ou des substances fort analogues.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, on fait une solution épaisse de gomme, on la filtre, on l'acidule fortement d'acide chlorhydrique et l'on verse le mélange dans de l'alcool fort; les chlorures de calcium et de potassium restent en solution; l'arabine purifiée par ce procédé donne un précipité blanc que l'on dessèche. Elle se présente alors sous forme d'écailles vitreuses. Elle possède, après dessiccation à 100°, la composition $C^{12}H^{20}O^{10},H^2O$.

L'arabine est une substance très soluble dans l'eau, qu'elle rend visqueuse. Elle est lévogyre $[\alpha]_j = -36°$.

Chauffée entre 120 et 140°, elle devient insoluble.

Nous avons dit que l'arabine s'unit aux bases. Ces combinaisons deviennent insolubles quand on les chauffe, mais elles reprennent leur solubilité quand on les fait bouillir avec de l'eau.

Sous l'influence des acides étendus et chauds, l'*arabine* se change en *galactose*.

L'acide nitrique ordinaire donne, en oxydant l'arabine, à la fois des acides saccharique, mucique, racémique et oxalique.

**Pectine.** — La *pectine* ressemble beaucoup à l'*arabine*, mais les alcalis étendus la changent en un acide gélatineux, l'*acide pectique*, que ne fournit pas l'arabine.

On retire la *pectine* du suc des poires mûres. On enlève la chaux par l'acide oxalique, l'albumine par le tannin, on filtre et l'on ajoute de l'alcool qui précipite la pectine.

C'est une substance amorphe, formant avec l'eau une solution épaisse que l'alcool sépare sous forme de gelée ou de filaments. Le *sous-acétade de plomb* la précipite, mais si sa solution aqueuse a longtemps bouilli, l'acétate plombique neutre précipite aussi le produit qui s'est formé, la *parapectine*.

On a déjà dit que sous l'influence des alcalis étendus et à froid, la pectine se change en *acide pectique*. Cet acide paraît aussi se former aux dépens de la pectine lorsque cette substance est en présence d'un ferment spécial, la *pectose*.

Pour obtenir l'*acide pectique*, on réduit les carottes en pulpe que l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique affaibli, on filtre, on alcalinise la liqueur et on la fait encore bouillir avec de la soude. On filtre une seconde fois et l'on précipite enfin l'acide pectique par un acide.

Dans cet état, il forme une gelée insoluble dans l'eau, qui se dessèche en une masse transparente. Sa composition répond à la formule $C^8H^{12}O^8$.

L'acide pectique se dissout sans altération dans les alcalis faibles, mais il se transforme, sous l'influence des alcalis concentrés, en un nouvel acide, l'*acide métapectique*, soluble dans l'eau et l'alcool, qui paraît exister dans plusieurs végétaux. Il donne divers sels solubles.

Les corps pectiques se transforment en galactose sous l'influence des acides étendus.

---

## VINGT-TROISIÈME LEÇON

### CELLULOSES ET CONGÉNÈRES. — ACIDES DÉRIVÉS DE L'OXYDATION DES HYDRATES DE CARBONE.

Les tissus des végétaux sont principalement formés d'une ou plusieurs substances isomères dont la composition centésimale commune répond toujours à un multiple élevé de $C^6H^{10}O^5$.

Ces substances diffèrent entre elles à la fois par leur cohésion, par leur forme et par quelques-unes de leurs propriétés chimiques (fig. 89, 90; on a ici ajouté, pour la comparaison, des fibres de laine et de soie fig. 91, 92, qui ne sont pas formées de cellulose). Mais lorsque les tissus végétaux ont subi l'action du temps et des ferments, de l'eau chaude et froide et des divers réactifs qui généralement ne les attaquent pas, ou lorsqu'ils sont d'origine récente, comme le coton, les moelles

des végétaux annuels, ils paraissent se résoudre en une substance douée de propriétés à peu près invariables à laquelle on a donné le nom de *cellulose*.

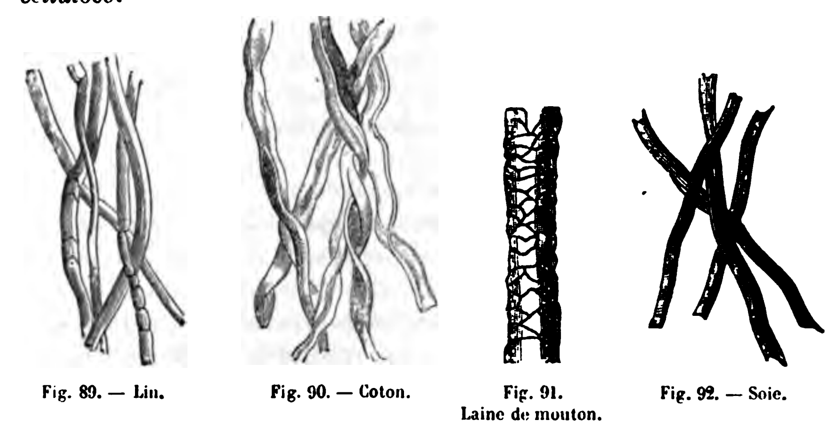


Fig. 89. — Lin. Fig. 90. — Coton. Fig. 91. Laine de mouton. Fig. 92. — Soie.

La cellulose et ses congénères forment notre sixième famille d'hydrates de carbone.

## SIXIÈME FAMILLE. — CELLULOSES

Elle comprend les celluloses et le ligneux, ainsi que la tunicine et la chitine, sortes de celluloses animales. Cette famille est peu naturelle.

### CELLULOSE

On confond sous le nom de *celluloses*, outre la *cellulose* proprement dite, quelques autres substances, telles que l'*épidermose*, la *vasculose*, le *ligneux*, qui semblent devoir être différenciées les unes des autres comme se différencient entre elles les saccharoses ou les dextrines.

La matière du coton, le vieux linge, le papier blanc, servent généralement à préparer la cellulose pure. Pour cela, on prend ces produits et on les épuise par divers réactifs. On les traite successivement par la potasse caustique faible, l'eau chaude, le chlore; on lave, sèche, épuise par l'acide acétique concentré et bouillant, enfin par l'eau, l'alcool et l'éther.

La substance qui a résisté à tous ces traitements constitue la *cellulose* pure.

**Propriétés.** — Elle est blanche, insoluble dans les dissolvants neutres, acides ou alcalins. Elle se dissout seulement dans la liqueur cupro-ammoniacale ou réactif de Schweizer, qu'on obtient en faisant dissoudre du cuivre en tournure dans de l'ammoniaque au contact de

l'air. La cellulose s'y gonfle d'abord, puis s'y dissout. L'eau, les acides, certains sels la reprécipitent; elle se résout alors, par dessiccation, en une poudre blanche et ténue.

La densité de la cellulose ordinaire varie de 1,25 à 1,45.

Vers 200°, elle s'altère, donne des produits pyrogénés, de l'eau, de l'acide acétique. Nous avons dit avec détail (p. 162) quels sont les substances qui se forment lors de la décomposition de la cellulose et du bois par la chaleur.

L'acide nitrique ordinaire oxyde la cellulose et laisse de l'acide oxalique comme terme définitif. L'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse donnent de l'acide formique. La potasse à 180° la transforme en acide oxalique en produisant au préalable de l'esprit de bois.

La réduction énergique de la cellulose par l'acide iodhydrique concentré agissant vers 280°, la change en hydrure de duodécylène $C^{12}H^{26}$.

Si l'on soumet la cellulose à l'action des acides concentrés, elle se gonfle d'abord grâce à la formation d'une substance amyloïde insoluble que l'iode colore en bleu; il se fait ensuite une matière soluble, la *cellulose soluble*, dénuée de pouvoir rotatoire.

La même transformation de la cellulose a lieu sous l'influence d'une longue ébullition avec le chlorure de zinc concentré. On isole la cellulose soluble en la précipitant par l'alcool. Prolonge-t-on l'action des acides, on obtient à la fois une *dextrine* à pouvoir rotatoire faible, et un *maltose* fermentescible. Enfin lorsque, après avoir étendu d'eau la liqueur acide, on la fait longtemps bouillir, la cellulose se transforme en deux glucoses aptes à fermenter (*sucre de chiffons de Braconnot*).



Fig. 93. — Dialyseur en *papier-parchemin*.

Les acides étendus n'agissent que fort lentement sur la cellulose. Vient-on à mouiller le papier d'acide chlorhydrique étendu et à le laver imparfaitement, puis à le porter encore humide à 100°, sa cellulose s'hydrate et donne l'*hydrocellulose* de M. A. Girard $(C^{10}H^{20}O^{10},H^2O)^n$. Même action lente avec les alcalis étendus. La cellulose devient friable en s'hydratant; de là, la destruction ou l'usure du linge de chanvre ou de coton mal lavé, puis repassé et porté sur le corps ou conservé encore imprégné de substances hydratantes.

Les celluloses, et en particulier le papier, subissent une remarquable transformation en présence de l'acide sulfurique étendu de son volume

d'eau. Nous trempons ici quelques instants du papier ordinaire dans ce mélange, puis nous le lavons à grande eau ; il s'est transformé en une matière très cohérente, demi-translucide, analogue à une membrane animale, substance qu'on a nommée avec raison *parchemin végétal*. Le parchemin végétal, obtenu d'abord par MM. Pommarède et Figuier, est aujourd'hui largement employé aux divers usages du parchemin, et comme membrane dialysante (fig. 93).

**Éthers cellulosiques.** — La cellulose se combine vers 180° avec les acides organiques pour donner des éthers butyrique, acétique, stéarique, etc. ; mais elle s'unit plus aisément encore aux acides anhydres. On connaît la cellulose triacétique $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$, que les alcalis saponifient en mettant la cellulose en liberté.

L'acide nitrique fumant s'unit à la cellulose avec élimination d'eau pour donner les trois éthers :

$$[C^{12}H^{17}O^7(O \cdot AzO^2)^3]^n \qquad (1)$$

$$[C^{12}H^{16}O^6(O \cdot AzO^2)^4]^n \qquad (2)$$

$$[C^{12}H^{15}O^5(O \cdot AzO^2)^5]^n \qquad (3)$$

Des mélanges divers de ces différents éthers nitriques constituent le *fulmicoton, coton-poudre* ou *pyroxyle*. Entrevu par Braconnot et Pelouze, étudié par Schönbein, Maynard, Abel, Berthelot, Sarrau et Vieille, il mérite que nous nous y arrêtions un instant.

Lorsqu'on plonge dix minutes du coton ordinaire dans un mélange de un volume d'acide nitrique fumant et de trois volumes d'acide sulfurique, puis qu'on lave à grande eau et sèche à 20 ou 25 degrés, on obtient une substance qui a gardé l'aspect extérieur du coton, mais qui est seulement un peu plus rude au toucher. Elle répond à la composition $C^{12}H^{15}O^5(O.AzO^2)^5$ ci-dessus citée. On ne lui connaît pas de dissolvants, sauf l'acide sulfurique concentré. Lorsqu'on la met en suspension dans de l'eau chargée de chlorure ferreux, celui-ci passe à l'état ferrique et le coton est régénéré. De même les alcalis forment avec elles des nitrates. Le fulmicoton est donc bien un éther nitrique de la cellulose. (*A. Béchamp.*)

C'est un corps explosif qui s'enflamme à 120° ou par le choc, brûle sans résidu en donnant un grand volume de gaz, et produit un effet de brisement très puissant, même sans bourrage. Aussi l'a-t-on utilisé dans les travaux des mines, surtout sous formes de *cartouches Abel* (coton-poudre comprimé); mais on n'a pas pu le substituer à la poudre de chasse ou de guerre, vu la propriété corrosive des gaz qui résultent de sa combustion (CO; $CO^2$; H; $AzO^2$ et AzO). Toutefois, le bioxyde d'azote disparaît si l'explosion a lieu sous forte pression.

Lorsqu'on plonge 10 grammes de coton dans un mélange fait d'avance de 200gr d'acide sulfurique concentré et 100gr d'acide nitrique fumant, qu'on l'y laisse séjourner plusieurs heures, puis qu'on l'en retire, exprime, lave et sèche à l'air, on obtient le composé nitré répondant particulièrement à la formule (2), ci-dessus. Ce corps est remarquable en ce qu'il se dissout aisément dans l'éther additionné du tiers de son poids d'alcool. Cette solution visqueuse porte le nom de *collodion*. Répandu sur du verre, elle y laisse par évaporation du dissolvant, une membrane translucide, opalescente, adhérente, où l'on peut introduire, quand il s'agit d'obtenir des négatifs photographiques, les substances sensibles à la lumière. Mélangé d'un peu d'huile de ricin ou de glycérine, ce collodion, lorsqu'il a séché, jouit d'une véritable élasticité et est employé en chirurgie comme protecteur et épiderme artificiel (*collodion élastique*). Une autre application du pyroxyle est le *celluloïd*, matière ayant la dureté, la solidité, la transparence, la malléabilité à chaud, de la corne ou de l'ambre. Pour l'obtenir on prend du papier que l'on traite par une solution de deux parties d'acide nitrique pour cinq d'acide sulfurique. Le pyroxyle particulier qui se forme ainsi est lavé exactement, déchiqueté, broyé dans un moulin, mélangé à du camphre sous des meules, enfin comprimé fortement à la presse hydraulique entre des feuilles de papier joseph. Il est ensuite chauffé dans des appareils spéciaux, d'où il sort sous forme de plaques ou de baguettes translucides qui constituent le celluloïd brut. On peut le colorer avec des poudres diverses et lui donner les couleurs de l'ambre, de l'écaille, du lapis, du corail. On en fait du linge résistant à toute déformation, et aux lavages, même dans des liqueurs acides.

Le celluloïd est inflammable ; il se décompose vers 140° en dégageant vivement des gaz toxiques qui peuvent se produire même sans inflammation et dont l'émission se continue tant qu'il y a de la matière inattaquée.

### ÉPIDERMOSE — VASCULOSE — LIGNEUX

Il est impossible de douter qu'à côté de la cellulose existent des substances isomères ou très analogues de composition et de propriétés, mais non identiques entre elles, ni avec la cellulose. M. Fremy a distingué l'*épidermose* ou *cutine* qui forme la membrane épidermique des feuilles; la *paracellulose* des rayons médullaires du bois ; la *vasculose* qui constitue les parois des vaisseaux; enfin, on a depuis longtemps mis à part le *ligneux*, remarquable surtout en ce qu'il est imprégné d'une matière incrustante qui lui donne de la rigidité. Toutes ces substances subissent lentement, sous l'influence des acides étendus et des divers réactifs, les réactions hydratantes signalées ci-dessus à propos de la

cellulose, mais elles ne se dissolvent pas dans le réactif de Schweizer, du moins sans avoir été modifiées au préalable. On ne saurait expliquer ces divergences de propriétés par de simples différences dans l'état physique de ces matières. Si l'on traite, en effet, la levure de bière successivement par la potasse, par l'eau et par l'acide acétique, on obtient une cellulose peu compacte (*épidermose* mêlée de *nucléine*), et qui est cependant insoluble dans le réactif cupro-ammoniacal. L'acide sulfurique et l'eau ne la transforment pas moins en glucose.



Fig. 94. — Coupe de l'écorce et du bois de garou montrant l'épiderme à l'extérieur et les parois des vaisseaux faites de vasculose.

Fig. 95. — Coupe en travers d'un tronc de dicotylédone montrant la cellulose, le ligneux au centre et les rayons médullaires.

Sous l'influence des acides minéraux étendus, les matières ligneuses des bois de sapin, de peuplier, de hêtre, celles de la paille, etc., donnent du glucose et laissent une matière cellulosique spéciale. Mais outre ces différences, qui peuvent tenir à ce que ces diverses substances sont des polymères plus ou moins élevés de l'amidon ou de la cellulose ou même des isologues, il existe encore entre elles une différenciation due à la matière dite *incrustante* qui envahit les tissus végétaux anciens. Cette matière, mal définie, est plus riche en carbone et plus pauvre en hydrogène que la cellulose. Elle est accompagnée de composés résineux et de colorants divers, ainsi que de matières minérales : sels de chaux, de potasse, etc., ou de soude pour les plantes marines.

## TUNICINE — CHITINE

**Tunicine.** — On trouve dans le *manteau* des ascidies et des tuniciers une substance signalée par Schmidt et qu'il appela *cellulose animale*,

substance présentant tous les caractères de la celulose : résistance aux alcalis et aux acides étendus bien plus marquée encore que pour la cellulose ; aptitude à être attaquée par le chlore, mais transformation sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, d'abord en une matière que l'iode colore en bleu, puis en un vrai sucre fermentescible.

On prépare la tunicine en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis concentré, les enveloppes des tuniciers. On enlève ensuite l'acide par des lavages à l'eau, on traite à chaud par la lessive de potasse, on lave encore et sèche le résidu.

C'est une substance blanche, que l'iode colore en jaune et qui ne se dissout pas dans le réactif cupro-ammoniacal. Les acides étendus ne paraissent avoir aucune action sur la tunicine. Le fluorure de bore ne la carbonise pas.

**Chitine.** — La *chitine* que l'on retire de l'enveloppe d'un grand nombre d'articulés et de la peau des vers à soie, par les procédés indiqués pour la tunicine, est une substance qui paraît résulter de l'union de la cellulose à une matière azotée. Elle bleuit en certains points quand on la traite par l'acide sulfurique et l'iode. Bouillie longtemps avec de l'acide sulfurique étendu, elle se convertit en une sorte d'empois que l'iode colore en rouge brun. La liqueur saturée de chaux, puis neutralisée d'acide sulfurique, ne donne ni tyrosine, ni leucine, mais bien de l'ammoniaque et un sucre amorphe réduisant le réactif cupropotassique. La chitine paraît être un véritable *celluloside* azoté.

Traitée par l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme dans le chlorhydrate d'une base, la *glucosamine* $C^6H^{13}AzO^5$, qui a la composition d'un glucose où $AzH^2$ aurait remplacé OH.

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + AzH^3 = H^2O + \underset{\text{Glucosamine.}}{C^6H^{13}AzO^5}.$$

## ACIDES DÉRIVÉS DE L'OXYDATION DES HYDRATES DE CARBONE

Lorsqu'on oxyde méthodiquement les hydrates de carbone, on obtient une série d'acides : *acides gluconique, dextronique, galactonique, saccharique, mucique, tartrique, succinique, oxalique*, etc.

Nous allons dire seulement quelques mots de ceux de ces acides qui ne nous sont point encore connus.

**Acide gluconique.** — L'*acide gluconique* $C^6H^{12}O^7$ se forme lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome, en présence de l'eau, sur le sucre de canne, le glucose, etc. On l'a observé parmi les produits de l'action du *mycoderma aceti* sur le glucose. C'est un acide sirupeux, difficilement cristallisable, dextrogyre, monobasique. Ses sels sont en général solubles.

**Acide dextronique.** — L'*acide dextronique* $C^6H^{12}O^7$ est un isomère du précédent. Il se produit avec la dextrine, l'amidon et le paramylon dans les mêmes conditions que l'acide gluconique. Il cristallise difficilement, il est dextrogyre. Son sel de baryum se transforme aisément en gluconate de baryte.

**Acide lactonique.** — L'*acide lactonique* ou *galactonique* répond à la formule $C^6H^{10}O^6$. On le prépare comme les acides ci-dessus, mais en partant de la galactose. Il est déliquescent et cristallise en prismes clinorhombiques; il est faiblement lévogyre. L'acide nitrique le transforme en acide mucique.

**Acide saccharique.** — L'*acide saccharique* $C^6H^{10}O^8$ se produit quand on oxyde avec précaution certains hydrates de carbone que nous avons signalés (p. 275). Il est isomère de l'*acide mucique*.

On l'obtient en attaquant deux parties de sucre de canne par sept parties d'acide nitrique d'une densité de 1,27. Dès que commencent à paraître quelques bulles de gaz nitreux, on refroidit la liqueur et on la maintient à 60°, tant qu'elle dégage un peu de vapeur nitreuse lorsqu'on l'agite. On sature alors par de la potasse, et l'on acidule avec de l'acide acétique jusqu'à ce que l'odeur de cet acide soit bien sensible; le bisaccharate de potasse se dépose bientôt lentement. On le redissout et on le précipite par l'acétate de plomb; enfin on décompose le saccharate plombique par l'hydrogène sulfuré qui met l'acide en liberté.

L'acide saccharique est déliquescent, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

**Acide mucique.** — L'*acide mucique* $C^6H^{10}O^8$, isomère du précédent, se prépare généralement avec le sucre de lait. On attaque ce sucre par deux fois son poids d'acide nitrique d'une densité de 1,4. Dès que l'action commence, on la modère; lorsqu'il n'y a plus de réaction, on ajoute son volume d'eau à la liqueur. L'acide mucique se sépare à l'état de poudre qu'on recueille, lave et transforme en mucate d'ammoniaque qu'on fait cristalliser et d'où l'on précipite de nouveau l'acide mucique par addition d'acide nitrique.

C'est une poudre cristalline, opaque, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool, et qu'une longue ébullition dans l'eau transforme en un isomère plus soluble. L'oxygène naissant change l'acide mucique en acides paratartrique et oxalique.

Lorsqu'on le distille, l'acide mucique donne l'*acide pyromucique :*

$$\underset{\text{Acide mucique.}}{C^6H^{10}O^8} = CO^2 + 3H^2O + \underset{\text{Acide pyromucique.}}{C^5H^4O^3}$$

Le *furfurol* $C^5H^4O^2$ est l'aldéhyde de cet acide.

Le furfurol se produit aussi directement quand on oxyde l'amidon,

ou le sucre par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse :

$$\underset{\text{Amidon.}}{C^6H^{10}O^5} + O^2 = CO^2 + 3H^2O + \underset{\text{Furfurol.}}{C^5H^4O^2}$$

L'oxydation du furfurol a d'ailleurs fourni directement l'acide pyromucique.

---

# SECTION TROISIÈME

## CORPS EN CARBONE, HYDROGÈNE, OXYGÈNE ET AZOTE

---

# VINGT-QUATRIÈME LEÇON

CORPS AZOTÉS. — LEUR ORIGINE ; LEUR SYNTHÈSE ; LEUR CLASSIFICATION. AMINES.

Si nous en exceptons les éthers nitriques, véritables sels dans lesquels l'azote fait partie du radical acide simplement annexé à la molécule organique, tous les corps que nous avons jusqu'ici étudiés ne contiennent point d'azote. Cet élément entre cependant dans une foule de composés organiques naturels ou artificiels, tels que les amides, les uréides, les corps albuminoïdes, les alcaloïdes, les cyanures, etc. Il leur imprime des propriétés très spéciales qui nous ont fait classer et étudier à part les corps organiques azotés dont nous allons parler maintenant.

**Origine de l'azote des tissus vivants.** — L'azote s'introduit dans les végétaux sous forme de nitrates alcalins ou calcaires qui se forment sans cesse dans le sol aux dépens des matières azotées, albuminoïdes, et autres qu'on lui fournit. Ces nitrates, qu'on retrouve aisément dans la plante (racine de betterave, tige de pariétaire, etc.), paraissent se désoxyder grâce à l'action éminemment réductrice de la feuille, et peut-être dans certaines cellules spéciales agissant à la façon de ferments anaérobies. Ils s'y transforment soit en ammoniaque et oxyammoniaque, comme on le professe généralement :

$$2AzO^3K + CO^2 + 16H = 2AzH^3 + CO^3K^2 + 5H^2O$$

soit en acide cyanhydrique, ainsi que je l'ai observé dans beaucoup

de cas, et ainsi qu'on peut souvent le remarquer lorsqu'on réduit les nitrates par les matières organiques. Voici comme exemple de cette synthèse de CAzH par l'acide nitrique, une réaction qui se produit, en particulier lorsqu'on traite les nitrates d'argent et de mercure par l'alcool :

$$4AzO^3H + 4C^2H^6O = 4CAzH + C^2H^2O^4 + C^2H^4O^3 + 9H^2O$$

| Acide nitrique. | Alcool. | Acide cyanhydrique. | Acide oxalique. | Acide glycolique. |
|---|---|---|---|---|

Cette ammoniaque ou cet acide cyanhydrique naissants s'unissent à leur tour à la matière organique d'après des lois que nous allons examiner, et de cette union résultent les corps azotés naturels ou artificiels.

L'azote s'introduit-il aussi dans les végétaux sous forme directe de gaz azote libre, et ce gaz devient-il assimilable dans certaines conditions encore obscures? C'est là une opinion combattue par M. Boussingault, considérée comme démontrée par M. G. Ville et d'autres auteurs. Toujours est-il que M. Berthelot a fait voir que sous l'influence de l'effluve électrique (*décharge lente*) longtemps continuée, beaucoup de corps organiques, entre autres les hydrates de carbone, absorbent un peu d'azote en nature et donnent de l'ammoniaque quand on les chauffe avec les alcalis. En 1885, reprenant, sous une autre forme, ces importantes recherches, il a montré que certains sols, particulièrement les sols argileux et siliceux, condensent lentement l'azote atmosphérique en quantité très notablement supérieure à celle de l'ammoniaque ou des nitrates apportés par les pluies. Il n'est pas douteux que cet azote ne soit ensuite assimilé par la plante.

**Méthodes de synthèse des corps organiques azotés.** — La production des corps azotés par les méthodes synthétiques rationnelles et régulières de la chimie organique mérite qu'on l'expose ici avec quelques détails, vu son importance et la délicatesse du jeu des réactions que le chimiste met en œuvre pour arriver à résoudre l'un des problèmes les plus intéressants et les plus importants qu'il lui soit donné d'aborder.

Lorsqu'on veut introduire l'azote dans une matière organique, on emprunte généralement cet élément à ses combinaisons minérales. On prend pour point de départ l'une des substances suivantes :

L'*acide nitrique* ;
L'*acide nitreux* ;
Les *vapeurs nitreuses*, ou *hypoazotide* ;
L'*ammoniaque* ;
L'*hydroxylamine* ;
L'*acide cyanhydrique* ou les *cyanures* ;
Les *cyanates*.

Ces agents transforment les matières organiques chacun suivant leur

nature et suivant la fonction de la substance sur laquelle ils agissent.

Pour être complet et traiter le problème général nous parlerons ici de la formation des corps azotés à la fois dans les séries cycliques et acycliques.

*Acide nitrique.* — Laissant de côté les réactions dans lesquelles l'acide nitrique oxyde simplement les matières organiques, voyons celles où il les transforme en composés azotés.

L'acide nitrique peut se conduire de deux façons suivant la fonction de la molécule sur laquelle il réagit. Ou bien il peut donner naissance à des éthers, véritables nitrates aptes à se saponifier par les alcalis et l'eau :

$$\underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \cdot OH \end{matrix}} + AzO^3H = \underset{\text{Éther nitrique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \cdot O \cdot Az \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \end{matrix}}$$

Ou bien il peut produire des composés *nitrés* qui résistent à toute saponification :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5 \cdot OH} + AzO^3H = \underset{\text{Phénol nitré.}}{\begin{matrix} O \searrow \\ | \\ O \nearrow \end{matrix} Az - C^6H^4 \cdot OH}$$

Ce dernier résultat s'observe le plus souvent quand on fait agir l'acide nitrique fumant, ou même affaibli, sur les corps de la série cyclique. Les *éthers nitriques* ou *nitreux*, composés où l'azote peut être aisément soustrait à la molécule, se produisent au contraire lorsque ce même acide nitrique agit sur les corps des séries acycliques que nous avons étudiés.

Les formules ci-dessus indiquent que dans le premier cas (celui de l'éther nitrique ou des éthers nitreux) on admet que l'azote n'est uni au carbone de la molécule organique que par l'intermédiaire de l'oxygène, en un mot que l'azote n'est pas en rapport direct avec le carbone de la molécule organique ; on croit au contraire que dans le second cas (celui des corps nitrés), l'azote est bien en connexion immédiate avec ce carbone. Les corps nitrés sont de vrais corps organiques azotés.

L'action de l'acide nitrique sur les corps acycliques, oxygénés ou non, ne produit point de composés nitrés ; mais l'on peut, dans la série acyclique, obtenir ces composés par une méthode indirecte, due à V. Meyer, qui va nous montrer comment l'acide azoteux introduit l'azote dans les matières organiques.

*Acide nitreux.* — A l'état libre, cet acide donne naissance à des éthers nitreux dans la série acyclique, à des corps *nitrosés* dans la série cyclique [1]. On nomme *nitrosés* les corps dans lesquels se fait la

[1] Ainsi que dans la série acyclique, d'après Bayer, pour les composés qui contiennent déjà l'amidogène AzH ; mais nous n'avons à nous occuper ici que de l'introduction de l'azote dans les corps organiques qui n'en contiennent pas.

substitution de $(AzO)'$ à H dans le radical organique. Ainsi, remarquez la différence de ces deux réactions, dont la première donne un éther nitreux, l'autre un composé nitrosé :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5 \cdot OH} + \underset{\text{Acide nitreux.}}{AzO \cdot OH} = H^2O + \underset{\text{Nitrite d'éthyle ou éther nitreux.}}{C^2H^5 \cdot O - Az = O}$$

et

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5 \cdot OH} + \underset{\text{Acide nitreux.}}{AzO \cdot OH} = H^2O + \underset{\text{Nitrosophénol (corps nitrosé).}}{HO \cdot C^6H^4 - Az = O}$$

Cette différence d'action est tout à fait parallèle à celle de l'acide nitrique dans chacune des deux séries.

Si l'on fait agir non plus l'acide nitreux, mais le nitrite d'argent sur les éthers iodés de la série acyclique, on obtiendra, comme l'a montré V. Meyer, de vrais corps nitrés :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \cdot I \end{matrix}} + \underset{\text{Azotite d'argent.}}{AzO^2 . Ag} = \underset{\text{Nitréthane.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 - Az \end{matrix} \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}}$$

Dans les séries acyclique et cyclique, les composés nitrés, lorsqu'on les réduit par l'hydrogène naissant, laissent remplacer les deux atomes d'oxygène du radical $AzO^2$ par deux atomes d'hydrogène. De cette substitution résulte un radical $AzH^2$ auquel vient se souder le résidu mono valent organique, l'éthyle $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$, dans le cas du nitréthane :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 - AzO^2 \end{matrix} + H^6 = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 - AzH^2 \end{matrix} + 2H^2O$$

Le composé $C^2H^5 - AzH^2$, véritable ammoniaque organique, se produit donc dans cette réaction; ce corps était connu depuis les travaux de Wurtz, qui en 1849 l'avait obtenu par une autre méthode et qu'il avait nommé l'*éthylamine*.

De même les composés nitrés résultant de l'action de l'acide nitrique sur les corps cycliques, se réduisent par l'hydrogène naissant, ou les réducteurs énergiques, pour donner des bases analogues à l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Nitrophénol.}}{C^6H^4(OH)(AzO^2)} + H^6 = \underset{\text{Amidophénol.}}{C^6H^4(OH)AzH^2} + 2H^2O$$

*Hypoazotide*. — Les vapeurs nitreuses s'unissent directement aux matières organiques pour produire à la fois des composés nitrés et nitrosés, mais les conditions de cette réaction sont encore mal déterminées.

*Ammoniaque*. — L'ammoniaque se combine aux composés organiques acycliques ou cycliques avec ou sans élimination d'eau. De là

résulte, si le corps est un acide, un sel ammoniacal dans lequel l'azote n'est uni qu'indirectement par l'oxygène au carbone de la molécule :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix}} + AzH^3 = \underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \cdot O \cdot AzH^4 \end{matrix}}$$

si le composé est un aldéhyde, l'ammoniaque s'unit d'abord directement à lui, comme nous l'avons vu, pour donner un composé tel que l'aldéhydate d'ammoniaque :

$$\underset{\text{Aldéhydate d'ammoniaque.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ O = C - AzH^4 \end{matrix}}$$

Puis lorsqu'on chauffe ces combinaisons aldéhydiques, il se fait une série de composés, les *oxaldines*, dérivant de l'union de $n$ molécules d'aldéhyde à une molécule d'ammoniaque avec perte de $(n-1)$ molécules d'eau. Par exemple :

$$4C^2H^4O + AzH^3 = \underset{\text{Tétra-oxaldine.}}{C^8H^{13}AzO} + 3H^2O$$

Si c'est une acétone, il se produira, sous l'influence de l'ammoniaque, des composés analogues aux précédents, les *acétonamines* :

$$\underset{\text{Acétone.}}{2C^3H^6O} + AzH^3 = \underset{\text{Diacétonamine.}}{C^6H^{13}AzO} + H^2O$$

ou

$$\underset{\text{Acétone.}}{3C^3H^6O} + AzH^3 = \underset{\text{Triacétonamine.}}{C^9H^{17}AzO} + 2H^2O$$

Les *oxaldines*, comme les *acétonamines*, sont des bases alcalines bien caractérisées.

Lorsque l'ammoniaque agit sur les chlorures, bromures, iodures alcooliques à une température suffisante et suivant des proportions diverses, il se produit les sels haloïdes de bases organiques azotées puissantes. Cette réaction a été découverte par W. Hofmann en 1849. Ainsi :

$$\underset{\text{Bromure d'éthyle.}}{C^2H^5Br} + AzH^3 = \underset{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}{C^2H^5 - AzH^2,\ HBr}$$

Il suffira de distiller ce bromhydrate avec de la potasse ou de la chaux pour obtenir une base aussi alcaline que l'ammoniaque, l'*éthylamine* que nous avons déjà rencontrée plus haut dans l'hydrogénation du nitréthane :

$$\underset{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}{C^2H^5 - AzH^2,HBr} + KHO = \underset{\text{Éthylamine.}}{C^2H^5 - AzH^2} + H^2O + KBr$$

Si l'on fait réagir l'ammoniaque sur un éther bibromhydrique ou biiodhydrique, on obtiendra les sels de bases à deux atomes d'azote, comme le montre la réaction suivante :

$$C^2H^4Br^2 + 2AzH^3 = {AzH^2 \atop AzH^2} > C^2H^4, 2HBr$$

Éther bibromhydrique du glycol. — Bromhydrate d'éthylène-diamine.

Vient-on à faire réagir l'ammoniaque sur la monochlorhydrine ou monobromhydrine d'un glycol ou sur la dichlorhydrine d'une glycérine il se produira diverses bases oxygénées :

$$C^2H^4 < {OH \atop Cl} + AzH^3 = Az \left\{ {H^2 \atop C^2H^4 . OH} \right. , HCl$$

Chlorhydrine du glycol. — Chlorhydrate d'hydroxéthylénamine.

C'est par cette méthode que Wurtz obtint artificiellement, pour la première fois, des ammoniaques organiques *oxygénées*.

D'autres éthers à acides minéraux, les éthers nitriques en particulier, traités par l'ammoniaque, donneront de même des alcalis organiques. Ainsi :

$$C^2H^5 . O . AzO^2 + AzH^3 = [C^2H^5 . H^3Az] . O . AzO^2$$

Éther nitrique. — Nitrate d'éthylamine.

Au contraire faisons agir l'ammoniaque sur des éthers *à acides organiques oxygénés*, nous obtiendrons une autre famille de corps, celle des *amides*, composés caractérisés par leur neutralité en présence des acides et des bases, et par leur aptitude à produire des sels ammoniacaux lorsqu'ils s'hydratent. Les amides peuvent être considérés indifféremment soit comme dérivant de l'ammoniaque par remplacement d'un ou plusieurs de ses atomes d'hydrogène par un radical d'acide, soit comme résultant de la substitution de l'amidogène $(AzH^2)'$ à l'oxhydrile d'un acide organique :

| | |
|---|---|
| Acide acétique . . . . . . . . . . . | $C^2H^3O . OH$ |
| Acétamide. . . . . . . . . . . . . | $C^2H^3O(AzH^2)$ |

L'équation suivante indique comment l'ammoniaque réagit à chaud sur les éthers à acides organiques :

$$C^2H^5 . O . C^2H^3O + AzH^3 = C^2H^5 . OH + Az \left\{ {H^2 \atop C^2H^3O} \right.$$

Éther acétique. — Ammoniaque. — Alcool. — Acétamide.

L'on aura également :

$$(C^2H^5 . O)^2C^2O^2 + 2AzH^3 = 2C^2H^5 . OH + C^2O^2 < {AzH^2 \atop AzH^2}$$

Oxalate d'éthyle. — Oxamide.

Cette nouvelle classe de composés azotés importants, les *amides*, peut être obtenue par une autre voie. Lorsqu'on soumet un sel ammoniacal à l'action de la chaleur ou mieux à l'action d'un agent déshydratant, il *perd généralement une ou plusieurs molécules d'eau et se transforme en amide*. C'est ainsi qu'il suffit de distiller l'acétate d'ammoniaque pour obtenir l'acétamide :

$$\underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{C^2H^3 \cdot O \cdot AzH^4} = H^2O + \underset{\text{Acétamide.}}{AzH^2 \cdot (C^2H^3O)}$$

De même, si l'on chauffe l'oxalate d'ammoniaque, il se déshydratera et l'on obtiendra l'oxamide :

$$\underset{\text{Oxalate d'ammoniaque.}}{C^2O^2 = (O \cdot AzH^4)^2} = 2H^2O + \underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2 = (AzH^2)^2}$$

C'est cette dernière réaction observée par Dumas en 1830, qui lui révéla l'existence des amides.

*Hydroxylamine.* — L'hydroxylamine ou oxyammoniaque, qu'on peut obtenir en réduisant l'éther nitrique par l'hydrogène naissant, introduit l'azote dans les composés organiques qui n'en contiennent pas, comme le fait à peu près l'ammoniaque, mais en entraînant avec elle l'oxygène constitutif de cette combinaison $AzH^3O$. C'est ainsi qu'on obtient la benzhydroxamide ou acide benzhydroxamique et la bi et tribenzhydroxamide :

$$\underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{C^7H^5O \cdot Cl} + \underset{\text{Hydroxylamine.}}{AzH^2(OH)} = \underset{\text{Benzhydroxamide.}}{AzH(C^7H^5O)OH} + HCl$$

et

$$\underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{3C^7H^5O \cdot Cl} + AzH^2(OH) = \underset{\text{Tribenzhydroxamide.}}{Az(C^7H^5O)^3O} + 3HCl$$

Le méthylhydroxylamine $AzH(CH^3)OH$, l'éthylhydroxylamine $AzH(C^2H^5)OH$ sont comparables par leurs réactions à la méthylamine et à l'éthylamine.

*Dérivés cyanogénés.* — Le cyanogène, l'acide cyanhydrique et les cyanates, constituent de nouveaux et précieux agents qui permettent d'introduire l'azote dans les matières organiques. Voici du cyanure de potassium sec, nous le chauffons avec du bromure d'éthyle à la température de 200°. Il va peu à peu en résulter une lente et double décomposition, il se formera du propionitrile, ou *pseudocyanure d'éthyle*, et du bromure potassique :

$$\underset{\text{Cyanure de K.}}{CAzK} + \underset{\text{Bromure d'éthyle.}}{C^2H^5Br} = \underset{\text{Propionitrile.}}{Az \equiv C - C^2H^5} + KBr$$

Ces nitriles à leur tour pourront donner naissance, sous l'influence de l'hydrogène naissant, à des bases puissantes telles que la propylamine :

$$Az(C^3H^5)''' + H^4 = Az\begin{cases}C^3H^7\\H^2\end{cases}$$

Propionitrile. Propylamine.

La classe des *nitriles* a été aussi découverte par Dumas vers 1830. Ces corps peuvent s'obtenir soit par la voie qui vient d'être indiquée, soit par la déshydratation des amides en présence des agents très avides d'eau :

$$C^2H^3O(AzH^2) + P^2O^5 = P^2O^5.H^2O + C^2H^3Az$$

Acétamide. Anhydride phosphorique. Acétonitrile.

Les nitriles dérivent donc des sels ammoniacaux par une double déshydratation ; ce sont les anhydrides des amides.

Au lieu de cyanure de potassium, prenons le cyanate de potasse et chauffons-le avec du sulfovinate de potasse ; nous obtiendrons l'*éthylcarbimide* ou *pseudocyanate d'éthyle :*

$$CAz\cdot O\cdot K + SO^2\begin{matrix}\swarrow OK\\ \searrow O\cdot C^2H^5\end{matrix} = Az\begin{cases}CO\\C^2H^5\end{cases} + SO^2\begin{matrix}\swarrow OK\\ \searrow OK\end{matrix}$$

Cyanate de potassium. Sulfovinate de potassium. Éthylcarbimide. Sulfate de potasse.

La classe des *carbimides* comprend un très grand nombre de composés naturels : l'*urée* et ses dérivés les *uréides*, ainsi qu'un grand nombre de substances azotées très complexes de l'organisme, en particulier les matières albuminoïdes.

Il existe enfin une série de combinaisons azotées qui contiennent l'azote sous une forme spéciale, ce sont les combinaisons *pyridiques* et *quinoléiques*. On peut faire leur synthèse en partant aussi des cyanures. Que l'on chauffe en vase clos au rouge sombre deux volumes d'acétylène et un volume d'acide cyanhydrique, ces deux gaz s'uniront sous forme d'une base puissante, la *pyridine*, premier terme d'une série d'homologues qui se rattachent d'une façon remarquable aux alcaloïdes naturels : *conicine*, *nicotine*, *quinine*, etc.... Cette pyridine se forme suivant l'équation très simple :

$$2C^2H^2 + CAzH = C^5H^5Az$$

Acétylène. Acide cyanhydrique. Pyridine.

Elle peut se doubler et s'hydrogéner. Elle donne ainsi la base $C^{10}H^{14}Az^2$ identique ou isomère de la *nicotine*, l'alcaloïde du tabac. De même la collidine $C^8H^{11}Az$, homologue de la pyridine, peut absorber 4 atomes d'hydrogène pour donner la *cicutine* $C^8H^{15}Az$, l'alcaloïde de la ciguë.

Tel est le nouveau et vaste champ d'études et de réactions qu'ouvre devant nous l'introduction de l'azote dans les corps organiques, par l'une des méthodes générales que nous venons de passer rapidement en revue.

CLASSIFICATION DES COMPOSÉS AZOTÉS DE LA SÉRIE ACYCLIQUE.

En étudiant comment les divers réactifs que nous venons de signaler introduisent l'azote dans les corps organiques, nous avons rencontré un certain nombre de fonctions nouvelles propres aux composés azotés.

L'azote peut imprimer aux molécules organiques les fonctions suivantes (¹) :

*Corps nitrés*. . . . . . . . Exemple : $C^2H^5 - Az \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$
Nitréthane.

*Corps nitrosés* . . . . . . Exemple : $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ (AzO) \end{matrix}\right\} Az$
Nitrosodiéthylamine.

*Amines* . . . . . . . . . . Exemple : $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az$
Diéthylamine.

ou bien : $C^2H^4(AzH^2)^2$
Éthylène-diamine.

*Amides* . . . . . . . . . . Exemple : $(C^2H^3O) - AzH^2$
Acétamide.

ou bien : $C^2O^2 = (AzH^2)^2$
Oxamide.

*Nitriles* . . . . . . . . . . Exemple : $(C^2H^5) \equiv Az$
Propionitrile.

*Imides*. . . . . . . . . . . Exemple : $\begin{matrix} CO \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ AzH \\ \nearrow \end{matrix}$
Succinimide.

L'azote peut entrer dans les corps organiques sous d'autres formes (*dérivés pyridiques*, *carbylamines*, corps *azoïques* et *diazoïques*, *hydrazines*, etc.), mais ces nouvelles classes de composés dérivent des réactions que subissent les corps appartenant aux principales fonctions que nous venons de signaler, ou bien se rencontrent seulement dans les composés acycliques. Nous y reviendrons quand il y aura lieu.

Nous allons maintenant reprendre séparément l'étude de chacune des fonctions que nous venons de signaler.

Il nous suffira de dire un mot ici des dérivés *nitrés* et des *nitrosés*. Les uns et les autres n'ont que fort peu de représentants dans la série

(¹) Nous ferons ici abstraction des éthers nitriques et nitreux où l'azote n'est qu'en rapport indirect, par l'oxygène, avec le carbone de la molécule.

acyclique. Nous en reparlerons dans la seconde partie de ce volume. Au contraire, les *amines*, les *amides*, les *nitriles* et les *imides* présentent le plus grand intérêt et demandent des développements nombreux.

## COMPOSÉS NITRÉS ACYCLIQUES

Ainsi qu'on l'a dit, ces composés prennent naissance lorsqu'on fait agir les iodures alcooliques de la série grasse sur le nitrite d'argent :

$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + \underset{\text{Azotite d'argent.}}{AzO^2Ag} = \underset{\text{Nitrométhane.}}{CH^3-Az\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}}$$

Ce sont des corps stables, bouillant sans se décomposer.

Ils se comportent comme des acides lorsqu'ils dérivent d'un iodure d'alcool primaire ou secondaire :

$$\underset{\text{Nitréthane.}}{\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CH^2(AzO^2)\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{KOH} = \underset{\text{Kalinitréthane.}}{\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CHK(AzO^2)\end{matrix}} + H^2O$$

Ils ne s'unissent pas aux alcalis s'ils dérivent d'un alcool tertiaire.

En un mot, le radical $AzO^2$ imprime à l'atome d'hydrogène *immédiatement en rapport avec lui* la propriété de pouvoir être remplacé par un métal.

L'hydrogène naissant les réduit en les transformant en amines :

$$\underset{\text{Nitrométhane.}}{Az\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\ CH^3\end{matrix}\right.} + 3H^2 = \underset{\text{Méthylamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ CH^3\end{matrix}\right.} + 2H^2O$$

L'acide chlorhydrique dédouble à 140° en hydroxylamine et acide correspondant les dérivés nitrés des alcools primaires :

$$\underset{\text{Nitréthane.}}{CH^3\cdot CH^2(AzO^2)'} + H^2O = \underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3\cdot CO^2H} + \underset{\text{Hydroxylamine.}}{AzH^2(OH)}$$

Le même acide chlorhydrique résinifie les dérivés nitrés correspondant aux iodures des alcools secondaires.

Si l'on traite par le chlore ou le brome le sel alcalin d'un dérivé nitré primaire ou secondaire, on obtient un dérivé chloronitré ou bromonitré :

$$\underset{\text{Nitrométhanate de potassium.}}{CH^2K(AzO^2)} + Br^2 = \underset{\text{Bromonitrométhane}}{CH^2Br(AzO^2)} + KBr$$

et celui-ci donne par le nitrite de potassium et d'argent un dérivé dinitré :

$$CH^2Br(AzO^2) + AzO^2Ag = AgBr + CH^2(AzO^2)^2$$

Dinitrométhane.

Nous avons dit un mot du nitréthane, p. 70.

## COMPOSÉS NITROSÉS ACYCLIQUES

Ces corps résultent de la substitution du groupe (AzO)′, résidu monatomique de l'acide nitreux, à un atome d'hydrogène *généralement* emprunté, ainsi que le pense Baeyer, au radical *imidogène* AzH. Dans tous les cas les corps qui contiennent le radical AzH donnent facilement lieu à cette substitution. Exemples :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az \cdot HCl + AzO \cdot OK = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ (AzO) \end{matrix}\right\} Az + H^2O + KCl$$

Chlorhydrate de diéthylamine. — Azotite de K. — Nitroso-diéthyline.

Les corps nitrosés se forment aussi par l'action de l'acide nitreux naissant sur les dérivés nitrés secondaires des hydrocarbures de la série grasse :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH(AzO^2) + AzO \cdot OH = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C(AzO)(AzO^2)$$

Isopropyl-pseudonitréthane. — Isopropyl-nitroso-nitréthane ou isopropyl-pseudonitrol.

Enfin, les corps nitrosés peuvent dériver quelquefois de la réduction incomplète des corps nitrés :

$$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^5 + H^2 = H^2O + C^4H^3(AzO)Az^2O^5$$

Acide nitrobarbiturique. — Acide nitrosobarbiturique.

La réduction des composés nitrosés donne généralement des composés amidés.

## AMINES

On appelle *amines* les composés organiques azotés qui possèdent ces propriétés caractéristiques de l'ammoniaque de s'unir aux acides minéraux ou organiques, de déplacer de leurs combinaisons salines un certain nombre de bases fixes, et de donner des sels aptes aux doubles décompositions. Les *amines* sont les véritables alcalis organiques azotés.

**Historique.** — Elles ont été découvertes par A. Wurtz en 1849. Il les obtint en décomposant les éthers cyaniques par la potasse. Avant ses recherches on connaissait, il est vrai, un certain nombre d'alcaloïdes organiques, les uns naturels, tels que la *morphine*, la *conicine*, la

*quinine;* les autres artificiels, tels que l'*aniline* ou *kyanol* et la *quinoléine* ou *leucol*, extraits par Runge des goudrons de houille, la *butylamine* qu'Anderson avait retirée de l'huile animale de Dieppel, la *méthylamine* que Rochleder avait obtenue en traitant la caféine par le chlore; la *propylamine* que Wertheim avait produite en attaquant la morphine et la narcotine par la potasse, etc... ; mais l'analogie de constitution et de fonction de ces corps fortuitement découverts, et leurs rapports avec l'ammoniaque, étaient restés fort obscurs jusqu'au jour où Wurtz tirait de l'observation des propriétés des corps alcalins qui se forment lorsqu'on décompose les cyanates et les cyanurates par les alcalis, la mémorable conclusion suivante :

« On peut remplacer dans l'ammoniaque une molécule d'hydrogène « par une molécule de méthyle, d'éthyle, d'amyle, et l'on observe ainsi « une série de composés qui ont une analogie frappante de propriétés « avec l'ammoniaque elle-même. Ce sont des bases puissantes...., je « les désignerai sous la dénomination générale d'ammoniaques com« posées [1]. » La découverte des amines ou alcalis organiques artificiels date de cette conception fondamentale.

Depuis les premières recherches de Wurtz, la classe des ammoniaques organiques a pris un très grand développement, grâce surtout aux méthodes et aux travaux de W. Hofmann, qui a considérablement étendu et généralisé nos connaissances sur ces corps.

Il importe de faire connaître d'abord les procédés généraux et les règles qui servent à obtenir les amines et à les classer.

**Préparation et classification des amines.** — La méthode de Wurtz pour la préparation des amines est la première en date. C'est celle qui lui a fait découvrir ces corps. Elle consiste à décomposer à chaud par les alcalis les *éthers pseudocyaniques* ou carbimides. Dans cette réaction, il se fait de l'acide carbonique aux dépens du carbone du radical cyanique et une ammoniaque composée, correspondant au radical alcoolique de la carbimide, prend naissance :

$$\underset{\text{Éthylcarbimide.}}{Az\left\{\begin{matrix}CO\\C^2H^5\end{matrix}\right.} + 2KOH = CO^3K^2 + \underset{\text{Éthylamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}H^2\\C^2H^5\end{matrix}\right.}$$

Ce procédé s'applique à tous les pseudocyanates alcooliques (anciens *éthers cyaniques*). Il a fourni à son auteur la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, l'amylamine. Mais il ne permet d'obtenir que des amines *primaires*, c'est-à-dire celles où un atome d'hydrogène ammoniacal est remplacé par un radical alcoolique monovalent. Il ne peut être employé à substituer une seconde et une troisième fois un radical alcoo-

(1) Wurtz. *Ann. Chim. phys.*, 3e série, t. XXX, p. 446.

lique monatomique aux second et troisième atomes d'hydrogène de l'ammoniaque.

La méthode générale qui résout ce *desideratum* a été donnée par W. Hofmann en 1849, l'année même de la découverte de Wurtz.

Elle consiste à chauffer ensemble un iodure ou un bromure alcoolique avec l'ammoniaque ou avec une amine artificielle. Dans le premier cas, on reproduit les iodhydrates des amines *primaires* de Wurtz; dans le second, on obtient les iodhydrates des amines dites *secondaires* ou *tertiaires*, c'est-à-dire dans lesquelles deux ou trois atomes H ammoniacaux ont été remplacés par des radicaux alcooliques monovalents. Les exemples suivants éclairciront facilement ce point important :

1° *Production d'une amine primaire :*

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\substack{\text{Iodhydrate d'éthylamine}\\ \text{(Amine primaire).}}}{Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^2H^5\end{matrix}\right. .\ HI}$$

2° *Production d'une amine secondaire :*

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Éthylamine.}}{AzH^2(C^2H^5)} = \underset{\substack{\text{Iodhydrate}\\ \text{de diéthylamine}\\ \text{(Amine secondaire).}}}{Az\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. .\ HI}$$

3° *Production d'une amine tertiaire :*

$$\underset{\substack{\text{Iodure}\\ \text{de méthyle.}}}{CH^3I} + \underset{\text{Diéthylamine.}}{AzH(C^2H^5)^2} = \underset{\substack{\text{Iodhydrate}\\ \text{de méthyl-diéthylamine}\\ \text{(Amine tertiaire).}}}{Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. ,\ HI}$$

Que l'on prenne maintenant chacun de ces iodhydrates et qu'on les distille avec de la potasse, il en résultera de l'iodure de potassium et une amine libre, primaire, secondaire ou tertiaire, suivant que 1, 2, 3 atomes H de $AzH^3$ auront été remplacés par des radicaux alcooliques monovalents. Ainsi la triéthylamine est une amine tertiaire :

$$\underset{\substack{\text{Iodhydrate}\\ \text{de triéthylamine.}}}{Az(C^2H^5)^3HI} + KHO = IK + H^2O + \underset{\text{Triéthylamine.}}{Az(C^2H^5)^3}$$

Vient-on à faire agir à son tour cette triéthylamine sur un éther iodhydrique, celui-ci va se combiner à cette amine tertiaire. Il en résultera l'*iodure d'un ammonium* ayant subi quatre fois la substitution par un radical alcoolique (l'éthyle dans ce cas) à chacun des quatre atomes d'hydrogène de l'iodure d'ammonium $AzH^4I$ :

$$\underset{\text{Triéthylamine.}}{Az(C^2H^5)^3} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} = \underset{\substack{\text{Iodure}\\ \text{de tétréthylammonium.}}}{Az(C^2H^5)^4I}$$

Cet iodure Az $(C^2H^5)^4I$ correspond bien par son type et ses propriétés à l'iodure d'ammonium $AzH^4I$. Faisons sur lui agir la potasse à chaud, il se fera de la triéthylamine et de l'alcool comme on obtiendrait de l'ammoniaque et de l'eau en traitant de la même manière l'iodhydrate d'ammoniaque :

$$Az(C^2H^5)^4I + KHO = Az(C^2H^5)^3 + C^2H^5 \cdot OH + KI$$

Mais, sur la solution aqueuse de cet iodure de tétréthylammonium, que l'on fassea gir à froid de l'oxyde d'argent, il se produira de l'iodure d'argent en même temps que l'hydrate d'un ammonium tétraéthylé :

$$\underset{\text{Iodure de tétréthylammonium.}}{2[Az(C^2H^5)^4I]} + H^2O + Ag^2O = 2AgI + \underset{\text{Hydrate de tétréthylammonium.}}{2Az(C^2H^5)^4OH}$$

Si l'on filtre et si l'on évapore la liqueur, on obtiendra cet hydrate sous forme d'une masse cristalline, blanche, très caustique, tout à fait comparable à la potasse, hygroscopique comme elle, attirant l'acide carbonique de l'air, s'unissant aux acides avec élévation considérable de température, en un mot, ce sera une sorte d'*hydrate de potasse organique*, mais dans lequel l'atome K de potassium est remplacé par le groupement complexe ou radical monovalent, $Az(C^2H^5)^4$.

En 1853, Wurtz indiqua le premier le moyen d'obtenir des *amines à radicaux oxygénés*. Il y arriva en traitant soit les oxydes d'éthylène et de propylène, soit les monochlorhydrines des glycols, par l'ammoniaque caustique. Les réactions qui prennent ainsi naissance sont suffisamment indiquées par les deux exemples suivants :

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} = \underset{\text{Hydrate d'hydroxéthylénamine.}}{Az\begin{cases}H^2\\(C^2H^4 \cdot OH)\end{cases}}$$

ou bien :

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Monochlorhydrine du glycol.}}{C^2H^4\begin{matrix}<OH\\<Cl\end{matrix}} = \underset{\text{Chlorhydrate d'hydroxéthylénamine.}}{Az\begin{cases}H^2\\C^2H^4 \cdot OH\end{cases}, Cl}$$

Ces nouvelles bases oxygénées, mises à leur tour en présence des mêmes composés (oxydes organiques ou chlorhydrines), donnent les alcalis secondaires et tertiaires. Telles sont la *dihydroxéthylénamine* $AzH(C^2H^4.OH)^2$ et la *trihydroxéthylénamine* $Az(C^2H^4.OH)^3$ :

$$\underset{\text{Hydroxéthylénamine.}}{Az\begin{cases}H^2\\C^2H^4 \cdot OH\end{cases}} + \underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} = \underset{\text{Dihydroxéthylénamine.}}{Az\begin{cases}H\\C^2H^4 \cdot OH\\C^2H^4 \cdot OH\end{cases}}$$

De ces bases il faut rapprocher celles qu'on obtient en faisant agir

l'ammoniaque sur les aldéhydes (*oxaldines*) et sur les acétones (*acétonamines*), page 322.

On peut et l'on doit en rapprocher aussi les quelques bases que l'on a obtenues en faisant agir l'ammoniaque sur les éthers bromhydriques des alcools de basicité supérieure à deux, par exemple la glycéramine $(C^3H^5)(OH)^2AzH^2$ qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur la monochlorhydrine glycérique.

Mais l'on peut encore faire agir l'ammoniaque non plus sur un éther bromhydrique simple, mais sur un éther bromhydrique à fonction mixte, tel que serait l'acide bromacétique $\begin{matrix} CH^2 \cdot Br \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$, bromure correspondant à l'*alcool-acide* glycolique $\begin{matrix} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$. Dans ce cas on obtient encore une *amine*, mais une amine *à fonction mixte*, telle que sont *le glycocolle ou la leucine*, substances à la fois *bases et acides :*

$$\begin{matrix} CH^2 \cdot AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C^5H^{10} \cdot AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

Glycocolle (Acide acétaminique). — Leucine (Acide valéraminique).

Nous n'avons jusqu'ici obtenu que des amines à un seul atome d'azote. On les nomme *monamines* parce que, à la façon d'une molécule d'ammoniaque, elles s'unissent à une seule molécule d'un acide monobasique tel que HCl, HBr. Mais la nature nous offre des exemples d'alcaloïdes comme la nicotine $C^{10}H^{14}Az^2$, la quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, etc., qui contiennent deux ou un plus grand nombre d'atomes d'azote.

C'est encore W. Hofmann qui nous apprit à obtenir les bases à plusieurs atomes d'azote. On les nomme généralement *diamines, triamines*, etc., suivant qu'elles représentent 2, 3,... *n* molécules d'ammoniaque condensées en une seule, c'est-à-dire suivant qu'elles sont aptes à s'unir à 2, 3... *n* molécules HCl, HBr, HI,... pour former des sels neutres.

Pour produire les *diamines* on peut s'adresser aux éthers bibromhydriques des glycols. Traitons le bibromure d'éthylène comme nous avons traité tout à l'heure le bromure d'éthyle, nous obtiendrons le bromhydrate d'une diamine éthylénique :

$$C^2H^4Br^2 + 2\,AzH^3 = C^2H^4 \langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix},\ 2\,HBr$$

Bibromure d'éthylène. — Bromhydrate d'éthylène-diamine.

A son tour, cette éthylène-diamine réagira sur le bromure d'éthyle, pour donner le bromhydrate de *diéthyl-éthylène-diamine :*

$$C^2H^4 \langle \begin{matrix} AzH \cdot C^2H^5 \\ AzH \cdot C^2H^5 \end{matrix},\ 2\,HBr$$

ou bien l'éthylène-diamine pourra réagir sur le bibromure d'éthylène, pour former le bibromhydrate de diéthylène-diamine :

$$C^2H^4 \begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} C^2H^4 , 2HBr , \quad \text{etc.} \ldots$$

et nous arriverons ainsi, par des substitutions successives, jusqu'aux sels des diammoniums quaternaires et à leurs hydrates, tel que serait l'*hydrate d'hexéthyl-éthylène-diammonium* :

$$\begin{matrix} HO - Az(C^2H^5)^3 \diagdown \\ HO - Az(C^2H^5)^3 \diagup \end{matrix} (C^2H^4) \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} Az \diagup (C^2H^5)^3 \\ \quad C^2H^4 \\ Az \diagdown (C^2H^5)^3 \end{matrix} , 2OH$$

On conçoit aussi que par un mécanisme analogue il puisse se faire des triamines telles que la *diéthylène-triamine* :

$$\begin{matrix} Az \diagup H^2 \\ \quad \diagdown C^2H^4 \\ \quad \diagup \\ Az - H \\ \quad \diagdown C^2H^4 \\ Az \diagup \\ \quad \diagdown H^2 \end{matrix} \qquad \text{ou la } \textit{triéthylène triamine} : \qquad \begin{matrix} Az \diagup C^2H^4 \\ \quad \diagdown \\ \quad \diagup C^2H^4 \\ Az \diagdown \\ \quad \diagup C^2H^4 \\ Az \diagdown H^2 \end{matrix}$$

ou encore des amines dans lesquelles un radical triatomique réunirait trois molécules d'amidogène $AzH^2$ :

$$(C^3H^5)''' \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ - AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}$$

Glycéryltriamine.

Toutes ces bases sont susceptibles d'être biprimaires, bisecondaires, bitertiaires, suivant que dans les diamines 2, 4, 6 atomes, dans les triamines, 3, 6, 9 atomes d'hydrogène des molécules d'ammoniaque sur lesquelles sont bâties, pour ainsi dire, les molécules complexes de ces corps alcalins, ont été remplacés par des radicaux alcooliques de même valence.

Nous allons étudier successivement les diverses classes des *monoamines*, *diamines*, *triamines*, etc.

## I — MONAMINES

Sauf la plus simple de toutes, la *méthylamine* $AzH^2(CH^3)$, qui est un gaz, les amines sont des liquides mobiles, très alcalins, mais doués d'une basicité de moins en moins accentuée à mesure qu'on passe des amines primaires aux secondaires et aux tertiaires. Toutes sont solubles dans l'eau et réagissent sur les solutions métalliques à la façon de l'ammoniaque ou de la potasse.

Leurs chlorhydrates sont généralement solubles dans l'alcool chaud et

concentré. Ces sels forment avec le chorure de platine, de mercure, au maximum $HgCl^2$, d'étain, de cadmium, des composés généralement bien cristallisés, quelquefois peu solubles et caractéristiques.

Lorsque sur les monamines primaires on fait réagir l'acide azoteux, il se fait de l'azote libre et le radical de l'amine passe à l'état d'alcool :

$$Az \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ H^2 \end{matrix} \right. + AzO^2H = Az^2 + H^2O + CH^3 \cdot OH$$

Méthylamine. Alcool méthylique.

Si l'amine est secondaire, il se forme généralement un composé nitrosé :

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right. + AzO^2H = H^2O + Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ (AzO)' \end{matrix} \right.$$

Nitroso-diéthyline.

Chauffées avec les bromures et iodures alcooliques les amines primaires ou secondaires passent à l'état d'amines tertiaires ou de sels d'ammonium quaternaire :

$$Az(C^2H^5)^3 + C^2H^5I = Az(C^2H^5)^4I$$

Triéthylamine. Iodure de tétréthylammonium.

Soumises à l'action du bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$, les amines tertiaires fixent ce corps pour se transformer en bromure d'ammonium quaternaire dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le brométhylène $(C^2H^4Br)'$ :

$$(C^2H^5)^3Az + C^2H^4Br^2 = (C^2H^5)^3(C^2H^4Br)'Az \cdot Br$$

Bromure de triéthyl-brométhylène-ammonium.

Nous avons vu plus haut quelles sont les propriétés les plus remarquables des hydrates et des iodures d'ammoniums quaternaires.

Parmi les monamines nous ne décrirons ici que l'*éthylamine*, la *triméthylamine*, la *névrine*, la *lécithine*, le *glycocolle*, la *leucine* et l'*acide aspartique*.

## (A) — AMINES PROPREMENT DITES

$C^2H^5(AzH^2)$

L'éthylamine, la triméthylamine et la névrine jouissent uniquement de la fonction basique ammoniacale. Quoique appartenant chacune à un genre différent, leur histoire suffira pour bien faire connaître les propriétés générales des amines proprement dites.

### ÉTHYLAMINE

Elle a été découverte par A. Wurtz en 1849.

Il l'obtint en distillant le cyanate de potasse, récemment préparé, avec le sulfovinate de potasse. Son iodhydrate, presque exempt des di et triéthylamines, se forme aussi par l'action lente et à froid de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque aqueuse ; il suffit de distiller ensuite avec de la potasse concentrée l'iodhydrate ou le chlorhydrate bien cristallisés qui se forment pour obtenir l'éthylamine $AzH^2(C^2H^5)$.

$$AzH^2 \cdot C^2H^5, HCl + KHO = KCl + H^2O + AzH^2 \cdot C^2H^5$$

C'est un liquide d'une densité de 0,696, inflammable, très alcalin, bouillant à 18°,5, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'éthylamine déplace l'ammoniaque de ses sels.

Elle précipite l'alumine de ses dissolutions ; le précipité se redissout dans l'éthylamine en excès, réaction qui la distingue de l'ammoniaque. Elle déplace l'oxyde de cuivre de ses sels et le redissout en produisant cette coloration bleue intense que donne aussi l'ammoniaque ; elle précipite le magnésium, le ferricum, le nickel, etc., de leurs chlorures.

Le sulfate est soluble dans l'alcool. Il donne avec le sulfate d'ammoniaque un alun isomorphe de l'alun ordinaire.

### TRIMÉTHYLAMINE

$(CH^3)^3Az$

Cette base se rencontre dans la saumure de harengs, le guano, les urines, le sang, les matières putréfiées ; dans quelques plantes : l'*Arnica montana*, le *Chenopodium vulvaria*, certains *Crategus*, le *seigle ergoté*... On l'obtient en abondance, en même temps que le chlorure de méthyle, dans la distillation sèche des vinasses de betteraves. Son iodhydrate prend naissance lorsqu'on fait réagir un excès d'iodure de méthyle sur une solution chaude et alcoolique d'ammoniaque.

La triméthylamine est un liquide bouillant à 9°, très alcalin, déplaçant en partie l'ammoniaque de ses combinaisons. Ses sels sont déliquescents ; ils cristallisent bien.

Cet alcaloïde est isomère de la *propylamine* $C^3H^7(AzH^2)$, base primaire qui a été employée en médecine contre les névralgies rhumatismales.

### NÉVRINE

$$(CH^3)^3 \equiv Az \begin{cases} (OH)' \\ (C^2H^4.OH)' \end{cases}$$

La névrine est l'*hydrate de triméthyl-hydroxéthylénamine*. Elle a

été découverte en 1849 par Strecker dans la bile. Il lui donna le nom de *choline*. Baeyer indiqua sa constitution et Wurtz en fit la synthèse en 1868.

Elle existe dans la bile; on l'y rencontre au bout de quelque temps, mais elle paraît dériver du dédoublement d'une substance plus complexe, la *lécithine*, sorte d'éther de la névrine dont nous allons parler tout à l'heure. On l'a rencontrée aussi, dit-on, dans le sang normal.

La névrine a été signalée dans certains champignons. On lui a donné le nom d'*ammanitine*.

La névrine peut encore se produire par l'hydratation d'un alcaloïde existant dans la moutarde blanche et qu'on nomme la *sinapine* :

$$\underset{\text{Sinapine.}}{C^{16}H^{23}AzO^{5}} + 2H^{2}O = \underset{\text{Acide sinapique.}}{C^{11}H^{12}O^{5}} + \underset{\text{Névrine.}}{C^{5}H^{13}AzO^{2}}$$

Wurtz a réalisé la synthèse totale de la névrine en faisant agir la triméthylamine sur la monochlorhydrine du glycol :

$$(CH^{3})^{3}Az + C^{2}H^{4} \begin{cases} OH \\ Cl \end{cases} = \underset{\text{Chlorure d'hydroxéthylène triméthylammonium.}}{(CH^{3})^{3}(C^{2}H^{4} \cdot OH)\overset{v}{Az} \cdot Cl}$$

Ce chlorure, traité par l'oxyde d'argent et l'eau, donne la névrine.

Cette réaction fixe définitivement la constitution de cette base.

C'est une substance incolore, très soluble et très alcaline, à sels bien cristallisés. Son chloroplatinate est fort beau et bien soluble ; son chloraurate l'est fort peu. La névrine est toxique.

Oxydée par l'acide nitrique faible, elle se transforme en une base très vénéneuse qu'on a retirée de l'*Agaricus muscarius*, la *muscarine* $C^{5}H^{13}AzO^{2}$ ou :

$$\left.\begin{matrix} (CH^{3})^{3} \\ C^{2}H^{3}.OH \end{matrix}\right\} \overset{v}{Az} \cdot OH$$

base qui se produit aussi, d'après Brieger, au début des fermentations putrides.

Si l'oxydation va plus loin encore, on obtient l'*oxynévrine* $C^{5}H^{11}AzO^{2}$ ou *bétaïne*, alcali de la racine de betterave : $Az \begin{cases} (CH^{3})^{3} \\ = (CH^{2}.CO.O)'' \end{cases}$. La bétaïne n'est autre que l'anhydride d'un ammonium quaternaire dérivant du triméthylglycocolle :

$$\underset{\text{Hydrate d'ammonium.}}{\begin{matrix} CH^{2}-CO \cdot OH \\ | \\ (CH^{3})^{3} \equiv Az-O \cdot H \end{matrix}} \quad \text{et} \quad \underset{\text{Bétaïne.}}{\begin{matrix} CH^{2}-CO \\ | \quad\quad | \\ (CH^{3}) \equiv Az - O \end{matrix}}$$

La bétaïne est très soluble et possède une saveur fraîche et sucrée. On

peut l'obtenir par l'action de la triméthylamine sur l'acide chloracétique. Liebreich en a signalé l'existence dans quelques urines normales.

### LÉCITHINE

En 1846 Gobley retira, le premier, un corps très complexe, qu'il nomma *lécithine*, du jaune d'œuf de poule, des œufs et de la laitance de carpe, du cerveau, du sang. Cette substance existe dans la bile, dans les globules rouges ou *hématiés*. Elle forme la partie principale de la *matière grasse blanche* du cerveau de Vauquelin (*Protagon* de Liebreich).

Pour préparer la lécithine avec le jaune d'œuf, on délaye les jaunes dans un peu d'eau salée et l'on agite avec de l'alcool éthéré ; après avoir chassé l'éther par distillation, on ajoute à la solution alcoolique du chlorure cadmique, qui précipite plus ou moins rapidement la lécithine. Le précipité est lavé à l'alcool, mis en suspension dans ce véhicule, et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. On évapore rapidement dans le vide, à froid, la solution alcoolique ; la lécithine cristallise.

A l'état libre ou sous forme de sels, c'est une substance qui s'altère rapidement, surtout si l'on chauffe et mieux encore sous l'influence des alcalis. Elle se dédouble alors en donnant à la fois des phosphoglycérates, stéarates, oléates, et margarates alcalins, accompagnés de névrine. Strecker assigne à la lécithine qu'il a analysée la formule $C^{42}H^{84}AzPO^{9}$. Il la fait dériver de l'union des acides phosphoglycérique, oléique et margarique, et de la névrine qui, grâce à la déshydratation, s'unissent pour former la lécithine suivant l'équation :

$$\underset{\text{Névrine.}}{Az\left\{\begin{matrix}OH\\(CH^3)^3\\C^2H^4\cdot OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide oléique.}}{C^{18}H^{33}O^2\cdot H} + \underset{\text{Acide margarique.}}{C^{16}H^{31}O^2\cdot H} + \underset{\text{Acide phosphoglycérique.}}{PO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O-C^3H^5 <\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{matrix}\right.}$$

$$= \underset{\text{Eau.}}{3\,H^2O} + \underset{\text{Lécithine.}}{PO\left\{\begin{matrix}O-C^2H^4\left.\begin{matrix}OH\\(CH^3)^3\end{matrix}\right\}Az\\OH\\O-C^3H^5 <\begin{matrix}C^{18}H^{33}O^2\\C^{16}H^{31}O^2\end{matrix}\end{matrix}\right.}$$

La lécithine est donc un *oléo-margaro-glycérophosphate de névrine*.

Il existe des variétés de lécithine. L'on connaît des *stéaro-margaro-glycérophosphates...*, des *oléo-stéaro-glycérophosphates de névrine*, lécithines diverses qui s'accompagnent ou se remplacent les unes les autres dans le jaune d'œuf, le cerveau, le globule sanguin, etc.

Le *protagon* est une substance mal définie que Liebreich a extraite du cerveau, et qui serait, ou bien une combinaison de la lécithine avec une

matière albuminoïde, ou bien un mélange de lécithine et de *cérébrine* corps azoté extrait autrefois du cerveau par M. W. Müller.

## (B) — AMINES-ACIDES

Il existe des *amines acides*, c'est-à-dire douées à la fois de la fonction amine et de la fonction amide. Elles proviennent de l'action de l'ammoniaque sur les acides monatomiques chlorés ou bromés, acides que l'on peut considérer comme les éthers bromhydriques des acides alcools monatomiques dérivés des glycols. C'est ce qu'expriment les formules :

| $CH^3$ | $CH^2 \cdot OH$ | $CH^2Br$ | $CH^2 \cdot AzH^2$ |
|---|---|---|---|
| $CO^2H$ | $CO^2H$ | $CO^2H$ | $CO^2H$ |
| Acide acétique. | Acide-alcool glycolique. | Acide bromacétique (acide-éther). | Acide glycolique (amine-acide). |

Parmi les composés nombreux dérivant de cette substitution indirecte de $AzH^2$ à H dans les acides monatomiques, nous ne décrirons que le *glycocolle* ou glycolamine et la *leucine*.

### GLYCOCOLLE

$$C^2H^3(AzH^2)O^2 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} CH^2 \cdot AzH^2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix}$$

Le glycocolle, *glycolamine*, *amine-acide glycolique*, fut obtenu pour la première fois par Braconnot en faisant longtemps bouillir la gélatine avec de l'acide sulfurique. Son origine et son goût lui firent d'abord donner le nom de sucre de gélatine.

On sait préparer aujourd'hui synthétiquement le glycocolle en faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther bromacétique :

$$\begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CO^2 - C^2H^5 \end{matrix} + AzH^3 = \begin{matrix} CH^2 - AzH^2 \\ | \\ CO^2 - C^2H^5 \end{matrix}, HBr$$

Ce bromhydrate d'éthylglycocolle, bouilli avec l'acide chlorhydrique faible, donne le glycocolle lui-même :

$$\begin{matrix} CH^2 \cdot AzH^2 \\ | \\ CO^2 - C^2H^5 \end{matrix}, HBr + HCl = \begin{matrix} CH^2 \cdot AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + C^2H^5Cl + HBr$$

Le glycocolle se retrouve dans quelques organes ou sécrétions animales; c'est un des produits du dédoublement de l'*acide hippurique* que l'on trouve dans les urines et de l'acide *glycocholique* de la bile.

Pour le préparer par la méthode de Braconnot, on mélange une partie

de gélatine à deux parties d'acide sulfurique concentré. Après vingt-quatre heures, on ajoute 10 parties d'eau, on fait longtemps bouillir, on sature alors l'acide par de la craie, on filtre, enfin on évapore à consistance de sirop. Au bout de quelques semaines, le glycocolle cristallise.

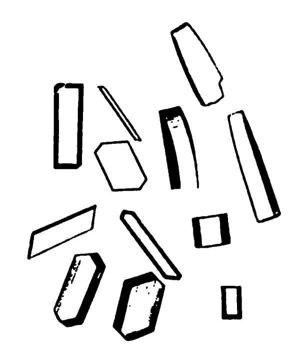


Fig. 96. — Glycocolle.

Il forme des prismes durs, de goût sucré, fusibles à 170°, solubles dans quatre fois leur poids d'eau ; insolubles ou à peu près dans l'éther (fig. 96).

C'est un véritable acide par le côté $CO^2H$. Il s'unit en effet aux bases, rougit le tournesol, attaque directement les métaux.

C'est aussi une base par le côté $CH^2$-$AzH^2$, ammoniaque composée qui s'unit à l'acide chlorhydrique ou nitrique pour donner des sels cristallisés.

Le glycocolle se combine aussi aux chlorures et nitrates alcalins.

**La sarcosine** $C^2H^2(CH^3)(AzH^2)O^2$ est du méthylglycocolle. Cette base dérive de l'action de la méthylamine sur l'acide bromacétique, ou de la destruction par la baryte de la créatine qui se change par hydratation, en sarcosine et urée.

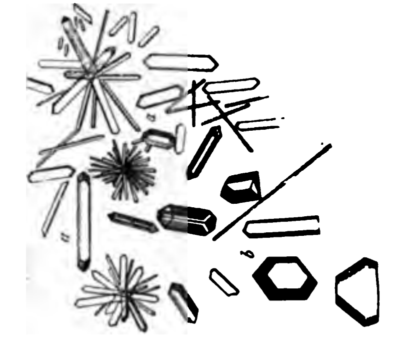


Fig. 97. — Acide hippurique.

**L'acide hippurique** (fig. 97)

$$\begin{array}{l} CH^2\cdot AzH\cdot(CO\cdot C^6H^5) \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

revient à l'union de l'acide benzoïque au glycocolle, avec élimination d'une molécule d'eau.

Il se dédouble en s'hydratant sous l'influence des acides, en glycocolle et acide benzoïque :

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{\begin{array}{l} CH^2-AzH\cdot C^7H^5O \\ | \\ CO^2H \end{array}} + H^2O = \underset{\text{Glycocolle.}}{\begin{array}{l} CH^2-AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^5O\cdot OH}$$

**L'alanine** ou *oxypropionamine* $C^3H^3(AzH^2)O^2$, et **la leucine** ou *oxycaproamine* $C^6H^{11}(AzH^2)O^2$ sont des homologues supérieurs du glycocolle.

L'*alanine*, comme le glycocolle, est un corps sucré. Elle dérive de l'acide lactique : c'est l'*acide amidolactique*. Elle s'unit aux acides et aux bases.

La *leucine* mérite une description spéciale.

LEUCINE

$$C^6H^{11}AzH^2O^2 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} C^5H^{10}\ AzH^2, \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

La leucine dérive de l'acide *oxycaproïque*, acide monatomique :

$$\begin{matrix} C^5H^{10}\cdot OH \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

L'acide oxycaproïque est l'acide lactique du glycol hexylique.

La leucine fut observée pour la première fois dans le vieux fromage par Proust en 1818. On la trouve toute formée dans le foie, la rate, les poumons, certains agarics. Elle se produit abondamment au cours de l'hydratation des matières albuminoïdes, sous l'influence de la digestion et de la putréfaction, ou lorsqu'on les soumet à l'action des alcalis.

On peut la préparer synthétiquement en abandonnant un mélange d'aldéhyde valérique, d'acide cyanhydrique et d'un acide minéral étendu :

$$\underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{C^5H^{10}O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Leucine.}}{C^6H^{13}AzO^2}$$

On peut aussi la produire en traitant l'acide bromocaproïque par l'ammoniaque.

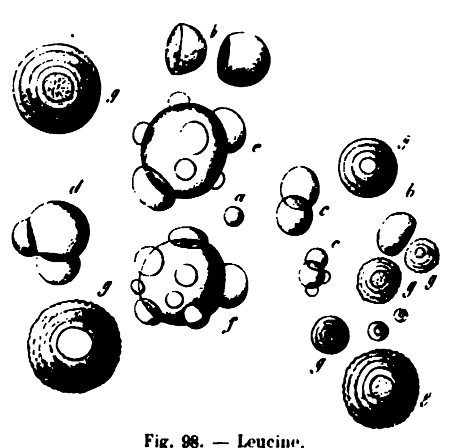



Fig. 98. — Leucine.

Pour l'obtenir, on fait bouillir pendant vingt-quatre heures 2 parties de râpure de corne avec 5 parties d'acide sulfurique et 13 parties d'eau. On traite ensuite le mélange comme il a été dit plus haut dans la préparation du glycocolle.

La leucine cristallise en lamelles blanches, douces au toucher, se réunissant souvent en sphérules ou mamelons (fig. 98), fusibles à 170°. Elle est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans 27 parties d'eau froide.

Par la distillation sèche, elle se transforme en partie en acide carbonique et amylamine :

$$\underset{\text{Leucine.}}{C^6H^{11}(AzH^2)O^2} = CO^2 + \underset{\text{Amylamine.}}{C^5H^{11}-AzH^2}$$

L'acide nitreux donne avec elle de l'acide leucique (*acide oxycaproïque*) et de l'azote :

$$2C^6H^{11}(AzH^2)O^2 + Az^2O^3 = 2C^6H^{12}O^3 + H^2O + 2Az^2$$

Leucine. Anhydride azoteux. Acide leucique.

## (C) — AMINES BIACIDES ET AMINES-AMIDES OU ALCALAMIDES

### ACIDE ASPARTIQUE; ASPARAGINE; ACIDE GLUTAMIQUE

**Acide aspartique** $C^4H^5(AzH^2)O^4$. — L'acide aspartique constitue, comme son homologue supérieur, l'*acide glutamique* $C^5H^7(AzH^2)O^4$ une amine-acide correspondant à l'*acide-alcool malique :*

| Acide succinique. | Acide-alcool malique. | Acide aspartique |
|---|---|---|
| $CO^2H$ | $CO^2H$ | $CO^2H$ |
| $CH^2$ | $CH \cdot OH$ | $CH \cdot AzH^2$ |
| $CH^2$ | $CH^2$ | $CH^2$ |
| $CO^2H$ | $CO^2H$ | $CO^2H$ |

On rencontre l'acide aspartique dans les mélasses de betterave. Il se trouve mélangé à l'acide glutamique dans les dérivés que fournissent les albuminoïdes sous l'influence des alcalis.

On le prépare en chauffant à 200° le malate acide d'ammonium, puis faisant bouillir quelques heures le produit avec l'acide chlorhydrique étendu (*Dessaignes*). Ou bien l'on traite l'asparagine, retirée du bouillon d'asperges, par les agents d'hydratation :

$$CO(AzH^2) \cdot CH^2 \cdot CH(AzH^2) \cdot CO^2H + H^2O = AzH^3 + CO^2H \cdot CH^2 \cdot CH(AzH^2) \cdot CO^2H$$

Asparagine. Acide aspartique.

L'acide aspartique s'unit directement aux acides et aux bases en raison de sa double fonction alcaline et acide.

Traité par l'acide azoteux, il fournit l'acide malique :

$$CO^2H \cdot CH^2 \cdot CH(AzH^2) \cdot CO^2H + AzO^2H = CO^2H \cdot CH^2 \cdot (CH \cdot OH)\text{–}CO^2H + Az^2 + H^2O$$

Acide aspartique. Acide malique.

**L'asparagine** $CO(AzH^2)\text{-}CH^2\text{-}CH(AzH^2)\text{-}CO^2H$. — L'asparagine joue, comme l'indique sa formule de constitution, le triple rôle d'amide, d'amine et d'acide. C'est l'*amide aspartique*. On l'a rencontrée dans beaucoup de ces parties des plantes qui croissent à l'abri de la lumière : les asperges, la racine de guimauve, les jeunes pousses blanches de pommes de terre, les tiges étiolées de vesces, etc. Il suffit d'exprimer le suc de ces végétaux, de l'évaporer à 100° à l'état de sirop, et de laisser cristalliser.

On produit directement l'asparagine en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther aspartique :

$$\begin{array}{l} CO^2 \cdot C^2H^5 \\ CH \cdot AzH^2 \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ CO^2 \cdot C^2H^5 \\ \text{Aspartate d'éthyle.} \end{array} + AzH^3 - H^2O = \begin{array}{l} CO \cdot AzH^2 \\ CH \cdot AzH^2 \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ CO^2H \\ \text{Asparagine.} \end{array} - \begin{array}{c} 2C^2H^5 \cdot OH \\ \text{Alcool.} \end{array}$$

L'asparagine s'unit aux acides et aux bases. Par hydratation, elle se transforme en acides aspartique et malique.

**Acide glutamique** $C^5H^9AzO^4$. — Cet acide se trouve à côté de l'asparagine, dans le suc des vesces étiolées. On l'obtient plus facilement par l'action prolongée de l'acide sulfurique étendu sur le gluten et les matières albuminoïdes d'origine végétale. Il se rencontre aussi, en petite proportion, dans les produits de l'action de la baryte sur l'albumine animale. L'acide glutamique se retrouve dans la mélasse.

C'est un acide bibasique en cristaux anhydres, hémiédriques, fusibles à 135-140°, dextrogyres. Par l'acide azoteux, il donne de l'*acide glutamique* $C^5H^8O^5$, homologue supérieur de l'acide malique.

## TAURINE

$$C^2H^4 \begin{array}{l} \diagup AzH^2 \\ \diagdown O \cdot SO^2H \end{array}$$

Nous avons vu (p. 102) que l'éthylène, en s'unissant à l'acide sulfurique concentré, donne trois acides, dont l'un, l'*acide iséthionique*, répond à la constitution suivante :

$$C^2H^4 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown O - SO \cdot OH \end{array} \quad \text{ou sous une autre forme :} \quad SO \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown O - (C^2H^4 \cdot OH) \end{array}$$

C'est l'*acide hydroxéthylénosulfureux*.

On peut dans ce corps substituer l'amidogène à l'hydroxyle OH de l'hydroxéthylène. On fait agir d'abord sur cet acide du chlorure de phosphore qui donne le chlorure correspondant à l'acide ci-dessus :

$$\begin{array}{c} C^2H^4 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown O - SO \cdot OH \end{array} \\ \text{Acide iséthionique.} \end{array} + 2PCl^5 = 2PCl^3O + \begin{array}{c} C^2H^4 \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown O - SO \cdot Cl \end{array} \\ \text{Chlorure} \\ \text{chloréthylénosulfureux.} \end{array}$$

On traite ensuite ce chlorure par l'eau, qui transforme le chlorure $C^2H^4 \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown O-SO-Cl \end{smallmatrix}$ en acide chloréthylénosulfureux $C^2H^4 \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown O-SO \cdot OH \end{smallmatrix}$. Enfin on chauffe cet acide avec de l'ammoniaque. On a la taurine :

$$C^2H^4 <^{Cl}_{O-SO \cdot OH} \quad + \quad AzH^3 \quad = \quad C^2H^4 <^{AzH^2}_{O-SO \cdot OH}$$

Amide éthylénosulfureux.

Ce dernier corps, à la fois amine par le membre $AzH^2$, et acide par le membre SO-OH, est identique avec la taurine, découverte par Gmelin, en 1826, dans la bile de bœuf altérée, et que l'on rencontre à l'état normal toute formée dans les poumons (*Cloetta*), dans les muscles des mollusques, le foie, la rate et les reins de la raie, etc.

**Préparation.** — La belle synthèse de la taurine ci-dessus décrite est due à Kolbe, mais on extrait généralement cette base de la bile de bœuf où elle est virtuellement contenue à l'état d'*acide taurocholique.* On fait bouillir cette bile avec de l'acide chlorhydrique étendu en ajoutant de temps en temps de l'eau, tant qu'il se précipite des résines. Le résidu est desséché et épuisé par l'alcool absolu. Il s'en sépare d'abord du chlorhydrate de glycocolle, puis du sel marin, tandis que la taurine reste dans les eaux mères et peut en être définitivement précipitée par addition de quatre à cinq volumes d'alcool bouillant. Elle cristallise par refroidissement.

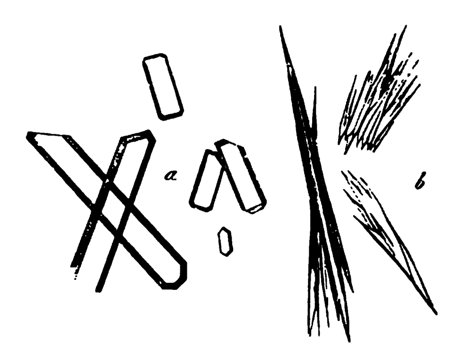


Fig. 99. — Taurine.

**Propriétés.** — Elle se présente en prismes clinorhombiques, croquant sous la dent, solubles dans 15,5 parties d'eau à 12°. Sa saveur est piquante. Ses solutions ne précipitent pas par les sels de plomb, d'argent ou de mercure.

Elle s'unit directement aux bases pour donner des amido-isétliioates tels que $\begin{matrix} CH^2-AzH^2 \\ | \\ CH^2-O-SO \cdot OAg \end{matrix}$. L'acide azoteux la transforme en acide iséthionique.

Ingérée, elle passe, dans l'économie, à l'état d'acide taurocarbamique :

$$C^2H^7AzSO^3 \quad + \quad COAz^2H^4 \quad = \quad C^3H^8Az^2SO^4 \quad + \quad AzH^3$$

Taurine. Urée. Acide taurocarbamique.

La taurine est isomère de l'isotaurine $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH <^{AzH^2}_{O-SO \cdot OH} \end{matrix}$ et de l'iséthionamide de Stecker $\begin{matrix} CH^2 \cdot OH \\ | \\ CH^2-O-SO \cdot AzH^2 \end{matrix}$

## II — POLYAMINES

Nous avons déjà dit qu'il existait parmi les bases naturelles ou artificielles certaines amines dont une seule molécule peut s'unir à deux ou à un plus grand nombre de molécules d'un acide monobasique, tel que HCl, HBr ou $AzO^5H$.... On a vu que ces *polyamines*, qui jouent ainsi le rôle de 2, 3, ... *n* molécules d'ammoniaque, peuvent dériver de l'action de cet alcali sur les chlorures, bromures ou iodures des hydrocarbures polyvalents.

On décrira plus tard les alcaloïdes *naturels* à plusieurs atomes d'azote: pour le moment, nous nous bornerons, parmi les polyamines artificielles, à donner ici comme type la description de l'*éthylène-diamine*.

### ÉTHYLÈNE-DIAMINE

$C^2H^4(AzH^2)^2$

Cette base fut d'abord observée en 1853, par Cloëz, qui en méconnut la vraie nature, et l'appela *forméniaque*. Il lui donna la formule $AzH^2CH$. Son étude fut reprise par W. Hofmann, qui fixa son rôle, ses analogies, son poids moléculaire et sa constitution. Hofmann l'obtint en faisant agir en tube scellé l'ammoniaque aqueuse sur le bibromure d'éthylène :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\,AzH^3} = \underset{\text{Bromhydrate d'éthylène-diamine.}}{C^2H^4(AzH^2)^2,\ 2\,HBr}$$

Ce bromhydrate d'*éthylène-diamine* traité par la potasse, ou mieux par l'oxyde d'argent et l'eau, donne la base à l'état de liberté.

Il se fait en même temps, dans la réaction ci-dessus, une série d'amines plus complexes, qui dérivent toutes de l'action de l'ammoniaque sur 2, 3, ... *n* molécules de bibromure d'éthylène (*diéthylène-diamine*; *triéthylène-diamine*, etc.).

L'*éthylène-diamine* est un liquide sirupeux, incolore, très-soluble dans l'eau, très alcalin, bouillant à 117°. Sa densité de vapeur est de 2,00 par rapport à l'air. C'est la densité que lui assigne la théorie.

Elle s'unit aux acides, avec lesquels elle forme des sel incristallisables.

En soumettant cette base à l'action successive de l'iodure d'éthyle et de l'oxyde d'argent, on obtient des diamines *éthyl-éthyléniques*. Par exemple :

$$2\,C^2H^5I + \underset{\text{Éthylène-diamine.}}{C^2H^4(AzH^2)^2} = \underset{\text{Iodure de diéthyl-éthylène-diamine.}}{C^2H^4{-}(AzH\cdot C^2H^5)^2,\ 2\,HI}$$

---

# VINGT-CINQUIÈME LEÇON

## LES AMIDES

Les *amides* doivent être rapprochés des amines par leur mode de genèse, par leur constitution et par leurs dédoublements :

1° Les amines, nous l'avons vu, peuvent être considérées comme résultant de l'union d'une ou plusieurs molécules d'*alcool* à une ou plusieurs molécules d'ammoniaque avec élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + AzH^3 = \underset{\text{Éthylamine.}}{AzH^2(C^2H^5)} + H^2O$$

ou

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2H^6O^2} + 2\,AzH^3 = \underset{\text{Éthylène-diamine.}}{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\Big\rangle C^2H^4} + 2\,H^2O$$

etc. . . . .

De même les amides résultent de l'union d'une ou plusieurs molécules d'*acide* à une ou plusieurs molécules d'ammoniaque avec élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau. Ainsi :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + AzH^3 = \underset{\text{Acétamide.}}{AzH^2(C^2H^3O)} + H^2O$$

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} + 2\,AzH^3 = \underset{\text{Oxalil-diamide ou oxamide.}}{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\Big\rangle C^2O^2} + 2\,H^2O$$

2° Par leur constitution, les amides sont aussi les analogues des amines, car si ces dernières sont de l'ammoniaque dans laquelle s'est produit le remplacement de *n* atomes H par *n* radicaux alcooliques équivalents, les amides reviennent aussi à de l'ammoniaque où *n* atomes H ont été remplacés par *n* radicaux acides de même valence. C'est ce qu'indiquent les quelques formules suivantes :

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}} ; \quad \underset{\text{Éthylamine.}}{Az\begin{cases}C^2H^5\\H^2\end{cases}} ; \quad \underset{\text{Diéthylamine.}}{Az\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{cases}} ; \quad \underset{\text{Éthylène-diamine.}}{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\Big\rangle (C^2H^4)}$$

et :

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}} ; \quad \underset{\text{Acétamide.}}{Az\begin{cases}C^2H^3O\\H^2\end{cases}} ; \quad \underset{\text{Diacétamide.}}{Az\begin{cases}C^2H^3O\\C^2H^3O\\H\end{cases}} ; \quad \underset{\text{Succino-diamide.}}{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\Big\rangle (C^4H^4O^2)}$$

3° Enfin si les amines sont aptes, sous certaines influences, à se dédoubler par une hydratation, indirecte il est vrai, en ammoniaque et alcool, les amides sont capables aussi, sous l'influence de l'eau, de se transformer en acide et ammoniaque, c'est-à-dire en sels ammoniacaux.

Nous pouvons donc affirmer, d'après les considérations ci-dessus : 1° que les amides sont les anhydrides des sels ammoniacaux et, par une extension toute naturelle, les anhydrides des sels des ammoniaques composées; et 2° que réciproquement, ils reproduisent ces sels ammoniacaux ou ces amines, en s'unissant à une ou plusieurs molécules d'eau. Cette remarque constate à la fois, d'une part, la méthode de synthèse la plus importante des amides, de l'autre, leur mode de dédoublement le plus caractéristique.

C'est, en effet, en soumettant les sels ammoniacaux à l'action de la chaleur qui tend à les déshydrater, que quelques rares corps appartenant à cette fonction, encore méconnue, furent d'abord observés. Mais ce n'est qu'en 1830, dans son travail sur l'*acide oxalique* et la déshydratation de l'oxalate d'ammoniaque par la chaleur, que Dumas découvrit définitivement la classe des amides et ses rapports précis avec celle des sels ammoniacaux.

Si l'on prend en effet, comme je le fais ici, de l'oxalate neutre d'ammoniaque, et qu'on le chauffe au bain de sable, on voit d'abord distiller de l'eau, se produire quelques gaz, et cristalliser peu à peu dans le récipient une substance blanche, insoluble, qui répond à la composition $C^2H^4Az^2O^2$. Cette formule brute diffère de celle de l'oxalate d'ammoniaque par 2 molécules d'eau en moins :

$$\underset{\text{Oxalate d'ammoniaque.}}{C^2(AzH^4)^2O^4} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Oxamide.}}{C^2H^4Az^2O^2}$$

Dumas donna le nom d'*oxamide* au corps ainsi obtenu par la déshydratation de l'oxalate d'ammoniaque.

Réciproquement chauffe-t-on cette oxamide à 220°, avec de l'eau, on la transforme de nouveau en oxalate d'ammoniaque.

On voit tout de suite les rapports étroits qui existent entre le sel ammoniacal et son amide.

On aurait pu soumettre à l'action déshydratante de la chaleur l'acétate d'ammoniaque. Dans ce cas, on aurait obtenu l'amide résultant de la déshydratation indiquée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{C^2H^3(AzH^4)O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acétamide.}}{C^2H^5AzO}$$

Cet acétamide chauffé avec de l'eau reproduirait à son tour l'acétate d'ammonium dont il dérive.

**Classification.** — La formation de l'oxamide et de l'acétamide, au moyen des sels ammoniacaux correspondants, va nous mettre sur la voie de la classification des corps de cette famille. Parmi ces amides, ceux qui, tels que l'acétamide, ne contiennent qu'un atome d'azote, dérivent généralement d'un sel ammoniacal à acide monobasique par élimination d'une molécule d'eau. Ils peuvent être aussi représentés comme répondant à une seule molécule d'ammoniaque $AzH^3$ dans laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un ou plusieurs radicaux d'acides monotomiques. Ainsi :

| $AzH^3$ ; | $AzH^2(C^2H^3O)$ : | $AzH(C^2H^3O)(CHO)$ |
|---|---|---|
| Ammoniaque. | Acétamide. | Acéto-formiamide. |

Il est d'autres amides qui, tels que l'oxamide, dérivent d'un sel ammoniacal neutre, à acide bibasique, par élimination de 2 molécules d'eau. Ces amides, comme le sel ammoniacal lui-même, contiennent deux atomes d'azote. Ils correspondent à deux molécules $AzH^3$ unies entre elles par le radical biatomique de l'acide bibasique. Ce sont les *diamides* :

La succinamide $\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} > (C^4H^4O^2)''$ ou l'oxamide $\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} > (C^2O^2)''$
en sont des types.

Il est aussi, dans cette classe, des amides qui dérivent de la déshydratation par perte d'une molécule d'eau, d'un sel ammoniacal acide, à acide bibasique. Si nous déshydratons l'oxalate acide d'ammonium, nous aurons :

$$\begin{matrix} CO \cdot OAzH^4 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CO \cdot AzH^2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix}$$

Oxalate acide d'ammonium. — Acide oxamique.

Cet amide est *acide* par son côté $CO^2H$, *amide* par le chaînon $CO\text{-}AzH^2$. C'est le type des *amides acides* découverts par Balard en 1842.

Il peut se faire aussi qu'une molécule d'un sel ammoniacal acide à acide bibasique perde deux molécules d'eau ; dans ce cas, on aura une variété d'amides à laquelle on a donné le nom d'*imides*. Ainsi :

$$\begin{matrix} CO \cdot OAzH^4 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix} = 2H^2O + \begin{matrix} CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO \end{matrix} > AzH$$

Succinate acide d'ammonium. — Succinimide.

Enfin, il existe des corps intermédiaires entre les amides et les amines ; ils résultent de la déshydratation des sels d'*amines*. Ainsi l'on pourrait avoir :

$$Az\begin{cases}C^2H^5\\H^3\\-O-C^2H^3O\end{cases} = H^2O + Az\begin{cases}C^2H^3O^2\\C^2H^5\\H\end{cases}$$

Acétate d'éthylamine. — Acétyl-éthylamide.

Les corps ainsi constitués forment la classe des ***alcalamides*** ou ***amides-alcalis***, découverts par Gerhardt en 1846. Nous en avons déjà parlé à propos des amines (p. 341).

Enfin, suivant que dans chacun de ces amides à 1 ou 2 atomes d'azote, 1 ou 2 atomes ou doubles atomes d'hydrogène auront été remplacés par 1 ou 2 radicaux acides équivalents, on aura des monamides primaires ou secondaires. On ne connaît pas d'amides tertiaires.

$$Az\begin{cases}C^2H^3O\\H^2\end{cases} \quad ; \quad Az\begin{cases}C^2H^3O\\CHO\\H\end{cases} \quad ; \quad Az\begin{cases}C^2O^2\\H^2\\H^2\end{cases}$$

Acétamide (amide primaire). — Acétoformiamide (amide secondaire). — Oxamide (diamide primaire).

## I — MONAMIDES

Les monamides peuvent être indifféremment considérés comme dérivant des acides monatomiques par la substitution de $AzH^2$ à OH dans leur organe acide CO·OH. Ainsi :

$$C^4H^9-CO\cdot OH \qquad C^4H^9-CO\cdot AzH^2$$

Acide valérique. — Valéramide.

Ou bien, si l'on rapproche la constitution des amines, non plus de celle des acides, mais de celle de l'ammoniaque $AzH^3$, on voit que ces amides reviennent à une molécule $AzH^3$, dans laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un radical d'acide :

$$Az\begin{cases}C^5H^9O\\H^2\end{cases} \quad ; \quad Az\begin{cases}C^2H^3O\\CHO\\H\end{cases}$$

Valéramide. — Acétoformiamide.

Ces amides se produisent généralement, comme on l'a dit plus haut, par l'action déshydratante de la chaleur sur les sels ammoniacaux correspondants.

On peut aussi les obtenir dans la réaction de l'ammoniaque sur les chlorures acides :

$$C^2H^3O\cdot Cl + AzH^3 = HCl + C^2H^3O(AzH^2)$$

Acétamide.

Ils peuvent enfin prendre naissance lorsque l'ammoniaque agit sur les éthers à acides organiques.

$$C^5H^9O \cdot O \cdot C^2H^5 + AzH^3 = C^2H^5 \cdot OH + \left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$$

Valérate d'éthyle. Ammoniaque. Alcool. Valéramide.

D'autre part, si sur un amide primaire on fait réagir les chlorures acides, on obtiendra un amide secondaire :

$$C^2H^3O(AzH^2) + C^2H^3O \cdot Cl = HCl + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Acétamide. Chlorure d'acétyle. Diacétamide.

On ne peut remplacer dans les diamides le troisième atome d'hydrogène par un radical acide, et obtenir des amides tertiaires.

Les amides proprement dits sont des corps neutres, mais qui peuvent donner, avec les acides ou les bases, des combinaisons fort instables.

En s'hydratant, ils reproduisent les sels ammoniacaux correspondants.

Soumis au contraire à l'action des déshydratants énergiques, ils se transforment en une nouvelle classe de corps, les *nitriles*, que Dumas découvrit en 1847 et qu'il reconnut être identiques avec des composés qui portent encore, à tort, le nom d'*éthers cyanhydriques*.

C'est ainsi que l'acétamide, par exemple, chauffé avec l'acide phosphorique, donne la réaction suivante :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ H^2 \end{matrix}\right. = H^2O + Az \equiv (C^2H^3)'''$$

Acétamide. Acétonitrile.

Nous reviendrons plus loin sur la classe des nitriles.

Traités par l'acide azoteux, les amides acycliques donnent de l'azote, de l'eau et l'acide correspondant à leur radical :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^3H^5O \\ H^2 \end{matrix}\right. + AzO^2H = Az^2 + H^2O + C^3H^6O^2$$

Propionamide. Acide azoteux. Acide propionique.

Nous nous bornerons ici à dire un mot du *formiamide* et de l'*acétamide*.

## FORMIAMIDE

$AzH^2(CHO)$

Nous ne signalons cet amide que pour dire qu'en se déshydratant il donne l'acide cyanhydrique :

$$AzH^2 . CHO = H^2O + Az(CH)'''$$

L'acide cyanhydrique est donc en réalité le *formonitrile*.

Réciproquement en s'hydratant l'acide cyanhydrique reproduit de la formiamide et du formiate d'ammoniaque.

Nous avons étudié l'acide cyanhydrique. tome Ier, 27e leçon.

### ACÉTAMIDE

$AzH^2(C^2H^3O)$

Il fut préparé pour la première fois, en 1847, par Dumas et ses élèves Malagutti et Leblanc, en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther acétique.

On l'obtient aussi par déshydratation de l'acétate d'ammoniaque. Il distille de 200 à 220° et cristallise dans le col de la cornue, quand on chauffe ce sel préalablement bien desséché.

L'acétamide est un corps blanc, cristallin, fusible à 78°, bouillant à 221°. Sa saveur est fraîche, légèrement sucrée. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il donne avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate instable $C^2H^3O.AzH^2,HCl$ que l'eau décompose. (*A. Gautier.*)

Par l'acide phosphorique anhydre, il se déshydrate et donne l'*acétonitrile* ou *pseudocyanure d'éthyle* $Az(C^2H^3)'''$.

## II — AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES BIBASIQUES

On a vu plus haut comment les acides bibasiques donnaient à la fois des *diamides neutres* et des *amides-acides* ou *acides-amiques*. Ainsi :

$$\underset{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}}{C^2O^2(AzH^4)^2O^2} = 2H^2O + \underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2(AzH^2)^2}$$

$$\underset{\text{Oxalate acide d'ammoniaque.}}{\begin{matrix} CO \cdot OAzH^4 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Acide oxamique.}}{\begin{matrix} CO \cdot AzH^2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix}}$$

Les premiers (*diamides* proprement dits) sont neutres et donnent, en s'hydratant, un sel neutre d'ammonium.

Les seconds (*acides amidés*) sont acides, comme le montre leur constitution, et donnent, en s'hydratant, un sel acide d'ammonium.

Les agents déshydratants transforment les premiers en nitriles :

$$\underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2=(AzH^2)^2} = 2H^2O + \underset{\text{Cyanogène ou oxalonitrile.}}{C^2Az^2}$$

Les acides amidés se transforment en *imides* par leur déshydratation :

$$\underset{\text{Acide succinamique.}}{\begin{matrix} CO \cdot OH \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO \cdot AzH^2 \end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Succinimide}}{\begin{matrix} CO \diagdown \\ C^2H^4 \;\; AzH \\ CO \diagup \end{matrix}}$$

### OXAMIDE

$$C^2O^2(AzH^2)^2 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CO-AzH^2 \\ | \\ CO-AzH^2 \end{array}$$

L'oxamide $C^2O^2=(AzH^2)^2$ s'obtient soit en distillant l'oxalate d'ammoniaque, soit en traitant l'oxalate d'éthyle par l'ammoniaque (*Dumas*) :

$$\underset{\text{Oxalate d'éthyle.}}{C^2O^2=(O\cdot C^2H^5)^2} + 2\,AzH^3 = \underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2=(AzH^2)^2} + \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^2H^5\cdot OH}$$

Il est digne de remarque que l'oxamide se forme aussi lorsqu'on laisse le cyanogène au contact de l'eau acidulée qui l'hydrate :

$$C^2Az^2 + 2\,H^2O = C^2O^2=(AzH^2)^2$$

Cette réaction montre bien que le cyanogène est le *nitrile* correspondant à l'oxalate d'ammoniaque.

L'oxamide est une poudre blanche, cristalline, à peine un peu soluble dans l'eau bouillante.

### ACIDE OXAMIQUE

$$\begin{array}{l} CO-AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

C'est le type des acides amidés et le premier acide de cette espèce qui ait été obtenu. (*Balard*, 1842.)

L'acide oxamique se produit lorsqu'on chauffe à 200-250° l'oxalate acide d'ammoniaque. Il reste dans la cornue, et cristallise par refroidissement quand on reprend le résidu par l'eau bouillante. Il fond à 173°.

C'est un acide monobasique. Son éther éthylique est l'*oxaméthane* de Dumas et Boulay, ou oxamate d'éthyle $\begin{array}{l} CO-AzH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array}$

### ACIDE CARBAMIQUE

Cet acide répondrait à la formule $CO<^{AzH^2}_{OH}$. Il n'est pas connu à l'état de liberté ; mais quand on traite l'acide carbonique sec par l'ammoniaque, on en obtient le sel ammoniacal $CO<^{AzH^2}_{O\cdot AzH^4}$.

C'est un corps blanc, se dissociant facilement en $CO^2+2\,AzH^3$ et donnant du carbonate d'ammoniaque par son hydratation.

L'*uréthane* n'est autre que le carbamate d'éthyle $CO<^{AzH^2}_{O\cdot C^2H^5}$. On l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle :

$$CO \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} + AzH^3 = CO \begin{cases} AzH^2 \\ O \cdot C^2H^5 \end{cases} + C^2H^5 \cdot OH$$

Carbonate d'éthyle. Uréthane.

### CARBAMIDE OU URÉE

$$CO \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

**Historique.** — L'urée fut découverte dans l'urine, par Rouelle le jeune, en 1773.

Vers 1799, Fourcroy et Vauquelin constatèrent sa transformation en carbonate d'ammoniaque, et lui donnèrent le nom qu'elle porte. Elle fut placée par Dumas dans la classe des amides. Woehler en fit la synthèse en 1828. C'était le premier exemple de la reproduction artificielle d'un corps véritablement organique résultant des phénomèmes de la vie animale.

**Origine.** — L'urée se rencontre dans l'urine de l'homme et de beaucoup d'animaux carnivores; en petite quantité dans celle des oiseaux et des reptiles; mais on l'a signalée aussi dans le sang de l'homme et des animaux à l'état normal (*Dumas* et *Prévost*), dans le chyle et la lymphe (*Wurtz*); dans le lait des herbivores (1 gr. 60 d'azotate d'urée pour 10 litres de lait; *Lefort*), dans la salive, la sueur, la bile, les liquides de l'ascite, du vésicatoire, l'humeur amniotique (*Picard*).

Une foule de réactions conduisent à la synthèse de l'urée; la plus célèbre est celle indiquée par Woehler, et qui consiste à traiter le cyanate de potasse par le sulfate d'ammoniaque. Il se fait ainsi, par double décomposition, du cyanate d'ammoniaque qui, du jour au lendemain, immédiatement si l'on chauffe, se transforme en urée :

$$2\,CAzOK + (AzH^4)^2SO^4 = 2\,CAzO(AzH^4) + SO^4K^2$$

Cyanate de potassium. Sulfate d'ammonium. Cyanate d'ammonium.

et

$$CAzO(AzH^4) = CO-(AzH^2)^2$$

Cyanate d'ammonium. Urée.

Un autre procédé de synthèse, fort important au point de vue théorique, est dû à Natanson. Il consiste à traiter le gaz chloroxycarbonique par l'ammoniaque sèche :

$$COCl^2 + 4\,AzH^3 = CO \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} + 2\,AzH^4Cl$$

Gaz chloro-carbonique. Urée.

L'urée se produit de même lorsqu'on traite le carbonate d'éthyle par l'ammoniaque aqueuse à 180° :

$$CO \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} + 2\,AzH^3 = CO \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} + 2\,C^2H^5 \cdot OH$$

Ces deux réactions indiquent bien quelle est la vraie constitution de l'urée ou *diamide carbonique.*

L'urée se produit dans une foule de réactions, entre autres dans la décomposition de la créatine et des *uréides* (acide urique et dérivés uriques), sous l'influence de divers réactifs.

On a affirmé et nié que l'urée puisse résulter de l'oxydation directe des albuminoïdes. Il est certain aujourd'hui qu'une partie de l'urée urinaire provient d'un simple dédoublement par l'eau des matières protéiques.

**Extraction de l'urine.** — Le procédé suivant permet d'extraire l'urée de l'urine. Sauf quelques légères modifications, c'est celui qui fut autrefois indiqué par W. Prout.

Nous avons ici de l'urine évaporée au 12e environ de son volume avec quelques précautions (dans le vide ou sur de larges surfaces). Nous additionnons cette liqueur concentrée d'un volume à peu près égal d'acide azotique ordinaire bouilli. Il se précipite presque aussitôt une masse d'azotate d'urée que nous recueillons, lavons, redissolvons dans l'eau chaude et décolorons au noir sans faire bouillir. Nous filtrons et neutralisons exactement la liqueur par du carbonate de potasse. L'azotate d'urée se décompose, il se fait de l'azotate de potasse, de l'acide carbonique qui se dégage, et de l'urée qui devient libre. Nous concentrons, séparons la majeure partie de l'azotate de potasse à mesure qu'il se dépose, et évaporons doucement au bain-marie et presque à sec; en reprenant alors par de l'alcool concentré et chaud, nous redissolvons l'urée qui cristallise par refroidissement, et se sépare ainsi du reste du nitre et des autres impuretés qui la souillent encore.

**Urée artificielle.** — On peut la préparer par le procédé de Woehler. On oxyde d'abord le cyanure jaune de potassium (2 parties) par le peroxyde de manganèse (1 partie). Pour cela l'on dessèche au préalable très exactement les deux corps, on les mêle et on les porte au rouge sombre dans une marmite de fonte ou une poêle. La matière subit une demi-fusion durant laquelle on la brasse continuellement. L'oxydation complétée, on reprend le produit brut par la plus petite quantité d'eau possible, on filtre et l'on ajoute du sulfate ammonique en quantité suffisante. Après vingt-quatre heures, le cyanate d'ammoniaque formé est passé à l'état d'urée. Il ne reste plus qu'à traiter la

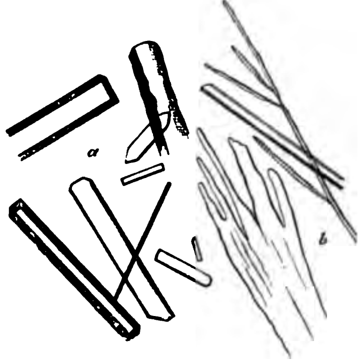


Fig. 100. — Urée.

solution de cette liqueur comme il a été dit plus haut pour les urines. On l'évapore, on précipite par l'acide nitrique, on sépare le nitrate d'urée, on ajoute du carbonate de potasse et on reprend le résidu par l'alcool fort et bouillant qui laisse cristalliser l'urée.

**Propriétés.** — L'urée forme de gros prismes à base carrée, aplatis, un peu striés, ressemblant au nitre (fig. 100). Elle se dissout dans une partie d'eau à 19° ; elle est soluble aussi dans l'alcool : presque pas dans l'éther.

Elle fond à 132°. Un peu plus haut, elle se décompose et laisse un résidu formé de *biuret* $C^2O^2Az^3H^5$ :

$$2CO(AzH^2)^2 = AzH^3 + \underset{\text{Biuret.}}{\begin{matrix} CO - AzH^2 \\ \quad > AzH \\ CO - AzH^2 \end{matrix}}$$

En même temps, le biuret se détruit en partie et il se fait les deux acides *cyanurique* $C^3O^3Az^3H^3$ et *mélanurique* $C^3O^2Az^4H^4$, suivant l'équation :

$$\underset{\text{Biuret.}}{2C^2O^2Az^3H^5} = CO^2 + 2AzH^3 + \underset{\text{Acide mélanurique.}}{C^3O^2Az^4H^4}$$

L'urée agit, dans beaucoup de cas, comme déshydratant, sans cependant être hygrométrique, ni apte à s'hydrater à basse température. Mais chauffée avec de l'eau à 140°, en présence des acides ou des alcalis, elle s'unit à $2H^2O$, et se transforme en carbonate d'ammoniaque :

$$\underset{\text{Urée.}}{CO(AzH^2)^2} + 2H^2O = \underset{\text{Carbonate d'ammoniaque.}}{CO \begin{matrix} < OAzH^4 \\ < OAzH^4 \end{matrix}}$$

Cette importante transformation se produit aussi lorsque l'urée se trouve en présence de certains ferments, *ferment ammoniacal des urines* : cellules de la vessie enflammée, etc...



Fig. 101. — Ferment ammoniacal de l'urée. Les chapelets de globules arrondis sont le *ferment ammoniacal de l'urée*, et les chapelets de globules comprimés en leur milieu le *ferment lactique*.

Le ferment ammoniacal des urines a été décrit par M. Van Tieghem. Il est formé (fig. 101) par des chapelets ou petits amas de cellules sphériques d'un diamètre de $0^{mm},0015$ qui se développent par bourgeonnement. D'après M. Musculus, la fermentation ammoniacale de l'urée serait due, au contraire, à un ferment soluble qu'on peut précipiter par l'alcool des urines qui subissent cette fermentation.

Si l'on dirige un courant de chlore dans de l'urée fondue, on la décompose rapidement : il se fait de l'acide chlorhydrique, de l'azote, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide cyanurique, $C^3O^3Az^3H^3$.

En présence de l'eau, le chlore oxyde l'urée pour donner de l'acide carbonique, de l'azote et de l'acide chlorhydrique :

$$CO(AzH^2)^2 + H^2O + 3Cl^2 = CO^2 + Az^2 + 6HCl$$

Les hypochlorites alcalins se conduisent comme le chlore. Ils décomposent l'urée à une douce chaleur (*Leconte*). Il en est de même des hypobromites :

$$\underset{\text{Urée.}}{CO(AzH^2)^2} + \underset{\text{Hypochlorite de K.}}{3KClO} = 3KCl + 2H^2O + CO^2 + Az^2$$

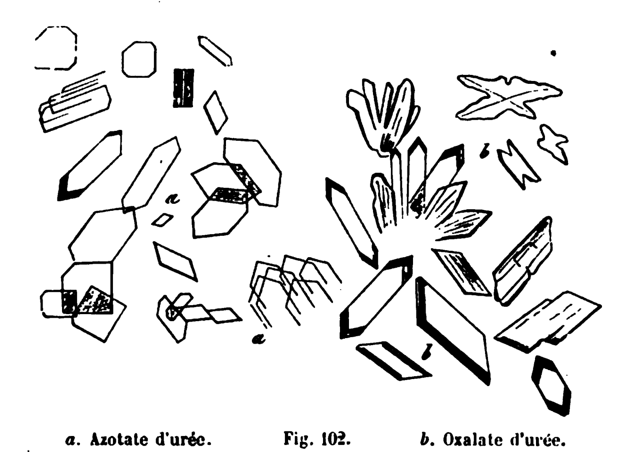
L'acide azoteux, ou l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses, transforment aussi l'urée en azote, eau et acide carbonique.

Ces diverses réactions ont été appliquées au dosage de l'urée (Voy. plus loin).

En présence de l'azotate d'argent, l'urée donne du cyanate d'argent et de l'azotate d'ammonium :

$$COAz^2H^4 + AzO^3Ag = CAzOAg + AzO^3 \cdot AzH^4$$

L'urée s'unit aux acides et donne des pseudosels cristallisés. On connaît l'azotate d'urée qui est peu soluble, $COAz^2H^4,AzO^3H$ ; l'oxalate d'urée,




*a*. Azotate d'urée. Fig. 102. *b*. Oxalate d'urée.

aussi peu soluble $(COAz^2H^4)^2C^2H^2O^4$, le chlorhydrate d'urée, déliquescent, $COAz^2H^4.HCl$.

L'urée forme des composés définis avec la plupart des oxydes métalliques, spécialement avec l'oxyde mercurique. Deux, trois ou quatre mo-

lécules d'oxyde de mercure s'unissent à l'urée. Ces combinaisons sont insolubles.

L'urée se combine aussi à divers sels (azotate de sodium, chlorure de sodium, azotate d'argent, etc.).

Elle peut s'unir aux acides amidés vers 100-150°, en donnant, avec élimination d'ammoniaque, des urées substituées. Avec le glycocolle et l'urée on obtient ainsi l'*acide hydantoïque* :

$$\underset{\text{Glycocolle.}}{\begin{matrix} CH^2 \cdot AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + \underset{\text{Urée.}}{AzH^2 - CO - AzH^2} = \underset{\text{Acide hydantoïque.}}{\begin{matrix} CH^2 \cdot AzH \cdot CO \cdot AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + AzH^3$$

Chauffée avec les acides aldéhydiques ou acétoniques (*acides glyoxylique, pyruvique*, etc.), l'urée se combine de même à ces acides, mais cette fois en perdant de l'eau (*E. Grimaux*) :

$$\underset{\text{Urée.}}{2\,COAz^2H^4} + \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^3H^4O^3} = \underset{\text{Pyvurile.}}{C^5H^8Az^4O^3} + 2\,H^2O$$

Ces combinaisons très intéressantes de l'urée appartiennent à la classe des *uréides* dont on parlera plus loin.

**Dosage de l'urée dans les urines.** — (*a*) *Dosage de l'urée au moyen de l'azotate azoteux de mercure.* (Réactif de Millon.) Ce réactif se fait en dissolvant à une douce chaleur 125 grammes de mercure dans 170 grammes d'acide azotique pur ordinaire; on ajoute à la solution son volume d'eau, et l'on filtre. Cette dissolution, qui est un mélange d'azotate et d'azotite mercurique et mercureux, lorsqu'on l'introduit dans l'urine, transforme à froid presque instantanément l'urée en acide carbonique et azote.

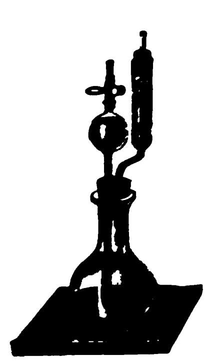
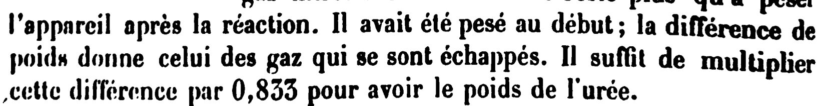


Fig. 165. Dosage de l'urée par l'azotate de mercure.

Pour faire un dosage d'urée, on verse 10 centimètres cubes d'urine dans un petit matras de verre surmonté d'un tube à boule et à robinet. 12 centimètres cubes de réactif mercuriel sont placés dans la boule, le robinet étant fermé. Lorsqu'on l'ouvre, le réactif se mélange à l'urine, l'azote et l'acide carbonique se produisent; mais avant de sortir de l'appareil par une tubulure latérale, ils sont obligés de barboter dans un tube contenant un mélange formé d'acide sulfurique concentré et de cristaux de sulfate de fer. Ils y abandonnent le gaz nitreux et l'eau. Il ne reste plus qu'à peser l'appareil après la réaction. Il avait été pesé au début; la différence de poids donne celui des gaz qui se sont échappés. Il suffit de multiplier cette différence par 0,833 pour avoir le poids de l'urée.



M. Bouchard emploie différemment ce réactif. Il essaye de simplifier assez cette méthode pour qu'on puisse l'appliquer au lit même du malade. On verse dans un tube gradué 5 centimètres cubes du réactif de Millon très concentré; au-dessus on laisse couler une colonne de 7 à 8 centimètres cubes de chloroforme, puis on verse dans le tube 2 centimètres cubes de l'urine à examiner. Elle vient surnager au chloroforme qui la sépare du réactif. On finit le remplissage du tube avec de l'eau. Ceci fait, on bouche l'extrémité ouverte de l'appareil avec le pouce armé d'un doigtier en caoutchouc et l'on renverse le tube. Le chloroforme tombe à la partie la plus basse fermée par le doigt de l'opérateur; le réactif se mélange à l'urine et le gaz commence à se dégager dans le tube même. En desserrant alors le pouce avec précaution, on laisse peu à peu le chloroforme s'écouler sous l'eau et l'on fait ainsi place aux gaz qui se produisent. Si le volume du chloroforme est suffisant, aucune parcelle des liquides qui réagissent ne s'échappe avant que tous les gaz n'aient été dégagés. Ceci fait, après avoir vivement agité, on mesure le volume du gaz azote qui reste après qu'on a eu le soin d'absorber l'acide carbonique par un peu de potasse. Ce volume d'azote permet de calculer le poids d'urée, sachant que $0^{cc},373$ de ce gaz vaut $0^{gr},001$ d'urée. Le tube de M. Bouchard peut même être gradué d'avance en milligrammes d'urée.

(*b*) *Dosage de l'urée par les hypochlorites ou les hypobromites.* Leconte employait pour ce dosage de l'hypochlorite de sodium très alcalin qu'il mélangeait à l'urine; il chauffait légèrement le ballon entièrement plein du mélange, et recueillait l'azote dégagé, qu'il mesurait. Il en concluait l'urée d'après la règle ci-dessus. Quant à l'acide carbonique produit en même temps, l'alcalinité du réactif suffisait à l'absorber. On n'avait donc pas à en tenir compte.

Cette méthode a été modifiée par divers auteurs; Knop a substitué l'hypobromite à l'hypochlorite. Voici le mode opératoire conseillé par M. Ivon : il emploie, pour doser l'urée, une solution alcaline d'hypobromite de soude formée de : *brome* 5 parties, *lessive de soude* 30, *eau* 125. Ce réactif ne doit pas être fait depuis plus de huit jours, car il s'altère lentement. Il décompose activement l'urée lorsqu'il est récent. Pour mesurer les gaz produits, on se sert d'un tube de cristal AB (fig. 104), muni d'un robinet de verre vers son quart supérieur. Au-dessous de ce robinet, l'appareil est divisé en dixièmes de centimètres cubes. Au-dessus du robinet un trait *t* marque le volume constant de 5 centimètres cubes. On remplit de mercure la partie placée au-dessous du robinet de l'instrument qui plonge dans une longue cuve à mercure D. On verse d'autre part jusqu'au trait *t*, marqué sur la partie supérieure du tube, de l'urine diluée de 9 parties d'eau. On a donc ainsi

exactement pris un demi-centimètre cube de ce liquide ; on soulève un peu l'instrument, et l'on ouvre le robinet avec précaution ; l'urine s'écoule alors au-dessous du robinet, grâce à la moindre pression atmosphérique. Lorsqu'il n'en reste plus que quelques gouttes à introduire, on ferme le robinet, on ajoute un peu d'eau à ce faible résidu urinaire, et l'on fait de nouveau pénétrer la liqueur dans la partie inférieure du tube où l'urine s'était déjà rendue. Ceci fait, on verse un excès du réactif dans cette partie du tube ; enfin, ouvrant de nouveau le robinet, on laisse mélanger ce réactif à l'urine placée au-dessous. On ajoute de l'hypobromite tant que la liqueur n'a pas pris la teinte jaune franche du réactif.

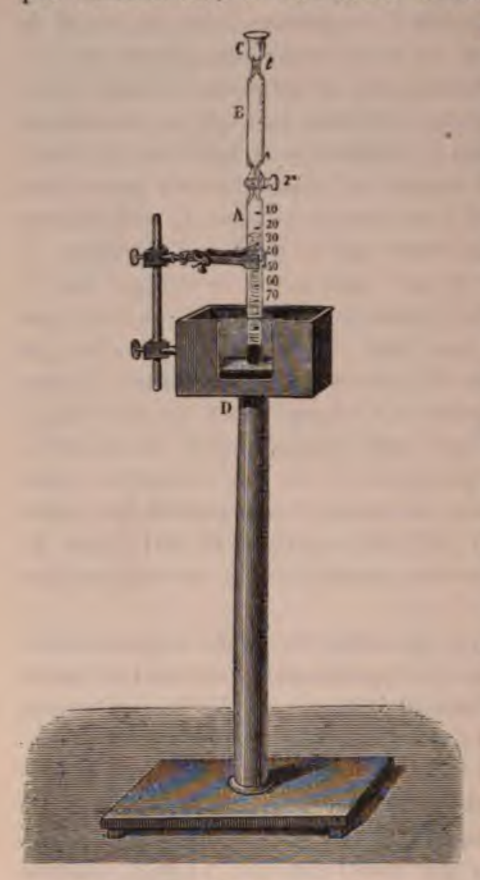



Fig. 104.
Appareil de M. Yvon, pour le dosage de l'urée.

A son contact, le gaz azote se dégage abondamment. Pour assurer son complet départ, on ferme avec le pouce la partie inférieure du tube, on l'agite un instant vivement, on laisse écouler le mercure sous l'eau et on lit le volume d'azote produit avec toutes les précautions connues indiquées pour la mesure des gaz.

Dans les conditions habituelles de ces expériences, et avec une approximation de 4 à 6 centièmes, on peut admettre que 4 centimètres cubes d'azote, lorsque la lecture est faite sur l'eau et à 15°, correspondent à un centigramme d'urée. Soit donc V le volume, *exprimé en centimètres cubes*, de l'azote obtenu, on aura :

$$\frac{4^{\text{c. cubes}}}{0^{\text{gr}}.01} = \frac{V}{x} \quad \text{d'où} \quad x = V\,\frac{0^{\text{gr}}.01}{4} \quad \text{ou} \quad x = \frac{V}{4}\,0^{\text{gr}}.01$$

pour le poids exprimé en grammes de l'urée contenue dans le volume d'urine employée mesuré lui-même en centimètres cubes.

On a disposé de diverses façons les appareils destinés aux dosages de l'urée par l'hypobromite de soude et les autres réactifs. L'appareil de M. de Thierry, ici représenté, a l'avantage de permettre de se passer d'une cuve à mercure.

On prend avec la pipette F (fig. 105) 2 centimètres cubes de l'urine à analyser, on les verse en C. D'autre part, dans l'éprouvette E remplie d'eau, on fait affleurer le liquide jusqu'à un trait de la cloche G espacé du trait *zéro* de 10 centimètres cubes. On adapte la pièce C à A, où l'on place 10 centimètres cubes d'hypobromite. On réunit par le caoutchouc D à G et l'on fait couler le réactif de A en G. On laisse dégager le gaz azote en G, on en lit le volume et on calcule l'urée d'après la formule ci-dessus ou les tables de l'auteur.

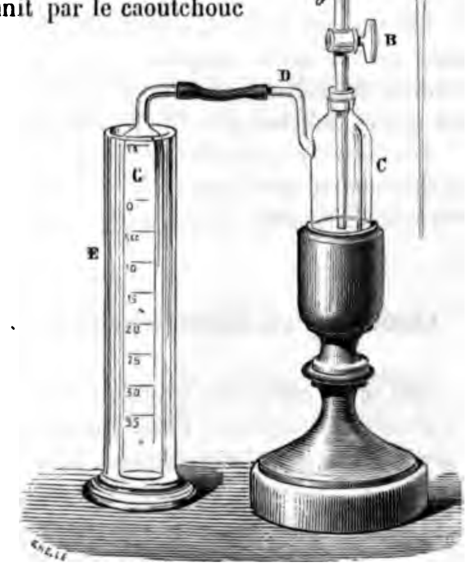


Fig. 105.
Appareil de M. de Thierry pour le dosage de l'urée.

La créatinine, l'acide urique, les uréides, les sels ammoniacaux, l'acide hippurique dégagent tout ou partie de leur azote en présence de l'hypobromite de soude. La petite quantité de ces corps qui peut se trouver dans l'urine que l'on examine fausse donc légèrement le dosage et augmente le poids calculé de l'urée; mais toutes les méthodes rapides de dosage d'urée dans les urines présentent des inconvénients semblables.

## AMINURÉES OU URÉES COMPOSÉES A RADICAUX ALCOOLIQUES

On nomme *aminurées*, des urées dans lesquelles tout ou partie de l'hydrogène uréique est remplacé par des radicaux alcooliques.

L'éthylurée et la tétréthylurée en sont des types :

$$CO \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH \cdot C^2H^5 \end{matrix} \qquad\qquad CO \begin{matrix} \diagup Az(C^2H^5)^2 \\ \diagdown Az(C^2H^5)^2 \end{matrix}$$

Éthylurée. Tétréthylurée.

Ces corps ont été découverts par Wurtz.

Les *aminurées* se préparent, soit par l'action de l'ammoniaque sur les pseudocyanates alcooliques :

$$CO = Az - C^2H^5 \quad + \quad AzH^3 \quad = \quad CO \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ Az\text{-}C^2H^5\text{-}H \end{matrix} \right.$$

Pseudocyanate d'éthyle. — Éthylurée.

soit par l'action des monamines primaires sur l'acide cyanique :

$$COAzH \quad + \quad AzH^2 \cdot CH^3 \quad = \quad CO \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH \cdot CH^3 \end{matrix} \right.$$

Acide cyanique. — Méthylamine. — Méthylurée.

Les urées à 2, 3, 4... radicaux alcooliques se préparent en faisant agir sur les urées composées dont on vient de parler, des amines primaires, secondaires ou tertiaires. Dans la série grasse, les urées à trois ou quatre radicaux alcooliques sont fort instables.

Les réactions générales des aminurées sont celles de l'urée elle-même. L'hydratation par l'eau aidée des acides et les alcalis, les transforme en acide carbonique et en amines correspondantes.

## AMIDURÉES OU URÉES COMPOSÉES A RADICAUX ACIDES : URÉIDES

Ces urées composées résultent du remplacement de un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'urée par des radicaux acides; ainsi la *formyluréide* et la *glycolyluréide* sont deux types de ses combinaisons :

$$CO \left\langle \begin{matrix} AzH \cdot CHO \\ AzH^2 \end{matrix} \right. \qquad\qquad CO \left\langle \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle (CO - CH^2)''$$

Formyluréide. — Glycolyluréide.

Les amidurées prennent naissance quand on soumet à l'action des deshydratants, les mélanges ou les combinaisons d'urée et d'un acide organique, ou bien lorsqu'on fait réagir sur l'urée des chlorures acides, ainsi :

$$CO = (AzH^2)^2 \quad + \quad C^2H^3O \cdot Cl \quad = \quad CO \left\langle \begin{matrix} AzH(C^2H^3O) \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$$

Urée. — Chlorure d'acétyle. — Acétylurée.

Liebig et Wœhler, Strecker, Bæyer et E. Grimaux ont attaché leur nom à l'étude de cette classe de corps.

Les diuréides nous apparaissent surtout comme des produits de dédoublement de composés plus complexes fournis par l'organisme animal et qui dérivent eux-mêmes de la désassimilation des substances *albuminoïdes* des tissus.

Aussi reviendrons-nous sur leur étude détaillée au moment où nous ferons l'histoire générale de cette grande famille de composés naturels. (Voir *Chimie biologique*.)

---

# VINGT-SIXIÈME LEÇON

## LES NITRILES ET LES IMIDES.

### NITRILES

**Définition.** — On a vu (p. 325) que les *nitriles* se rattachent aux *amides*, dont ils dérivent par perte d'eau.

Deux méthodes principales permettent de les obtenir :

Ou bien l'on déshydrate les amides par l'acide phosphorique ou par tout autre corps très avide d'eau, ou même simplement par la chaleur :

$$\underset{\text{Propionamide.}}{\begin{matrix} CO \cdot AzH^2 \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Propionitrile.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}}$$

ou bien l'on distille ensemble un mélange d'un bromure alcoolique, ou mieux d'un sulfovinate de potasse ou de soude, avec le cyanure de potassium (*Dumas*) :

$$\underset{\text{Sulfovinate de potasse.}}{SO^2 \begin{matrix} \diagup O \cdot C^2H^5 \\ \diagdown OK \end{matrix}} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{Az \equiv C - K} = \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{SO^2 \begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown OK \end{matrix}} + \underset{\text{Propionitrile.}}{Az \equiv C - C^2H^5}$$

A cause de cette réaction qui a permis de les obtenir pour la première fois, ces corps ont été et sont encore aujourd'hui à tort appelés *éthers cyanhydriques*. On leur attribuait la constitution $CAz.C^2H^5$. Mais l'auteur de cet ouvrage a montré que leurs dédoublements, leurs combinaisons aux hydracides et leurs relations avec les carbylamines dont on parlera plus loin conduisent bien à la constitution $Az \equiv (CR')'''$, formule générale où R′ représente un radical alcoolique monatomique.

Si l'on fait réagir le cyanure de potassium sur des acides-alcools secondaires, ou plutôt sur leurs éthers bromhydriques, on obtiendra des nitriles oxygénés acides. Ainsi :

$$\underset{\text{Acide-éther bromacétique.}}{\begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + CAzK = \underset{\text{Acide cyanacétique (nitrile acide).}}{\begin{matrix} CH^2 - C \equiv Az \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + KBr$$

## NITRILES A UN ATOME D'AZOTE

Les nitriles ordinaires sont caractérisés par la propriété de fixer successivement deux molécules d'eau en se transformant d'abord en amides, puis, dans une seconde phase, en sels ammoniacaux :

1° $Az \equiv (C^2H^3)''' + H^2O = Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^2H^3O \end{matrix} \right.$

Acétonitrile. — Acétamide.

2° $Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^2H^3O \end{matrix} \right. + H^2O = AzH^4(C^2H^3O^2)$

Acétamide. — Acétate d'ammoniaque.

Cette hydradation des nitriles a lieu très lentement. Elle s'active à température élevée et en présence des acides ou des bases. Cette propriété de s'hydrater ainsi en deux phases jusqu'à formation d'un sel ammoniacal dont l'acide contient le même nombre d'atomes de carbone que le nitrile générateur, permet de faire la synthèse d'un grand nombre d'acides organiques. Ainsi que nous venons de le dire, on peut avec l'alcool et le cyanure de potassium obtenir le pseudocyanure d'éthyle $Az \equiv C - C^2H^5$. Celui-ci bouilli avec de l'eau alcalinisée s'hydratera lentement, perdra de l'ammoniaque, et donnera le propionate de potasse :

$$Az(C^3H^5)''' + KHO + H^2O = C^3H^5O \cdot OK + AzH^3$$

Propionitrile. — Propionate de K.

Remarquons que l'acide propionique ainsi formé contient, uni dans un même radical, l'atome de carbone du cyanure de potassium et les deux atomes de l'alcool vinique d'où l'on est d'abord parti. C'est donc là une méthode qui permet de passer d'un corps en $C^2$ en un corps en $C^3$.

De même qu'ils s'unissent à l'eau, les nitriles ou pseudocyanures alcooliques s'unissent aux acides organiques avec lesquels ils donnent naissance à des amides secondaires (*A. Gautier*) :

$$AzCH + C^2H^3O \cdot OH = Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix} \right.$$

Formonitrile. — Acide acétique. — Formoacétamide.

Ils s'unissent aussi aux hydracides minéraux (***Même auteur***) :

$$Az \equiv C^3H^5 + HI = Az \equiv C^3H^5, HI$$

Propionitrile. — Iodhydrate de propionitrile.

Ces pseudosels correspondent aux amides dans lesquels 2 volumes $H^2O$ ont été remplacés par 2 volumes HCl, HBr, HI. Ils sont très aisé-

ment dissociables dans le vide. Par l'eau, ils se décomposent aussitôt en donnant des amides et des sels ammoniacaux.

Enfin, les nitriles s'unissent à l'hydrogène naissant pour donner les amines correspondantes (*Mendius*) :

$$Az \equiv C^3H^5 \quad + \quad H^4 \quad = \quad Az \begin{cases} C^3H^7 \\ H^2 \end{cases}$$

Propionitrile. Propylamine.

**Cyanéthines.** — On connaît des polymères des *éthers pseudocyanhydriques*. Ce sont les *cyanéthines*, découvertes par Cloëz, puis, par une autre voie, par Frankland et Kolbe. Elles s'obtiennent soit par l'action des chlorures de radicaux acides sur les cyanates alcalins :

$$3C^2H^3O{\cdot}Cl \quad + \quad 3CAzOK \quad = \quad 3KCl \quad + \quad 3CO^2 \quad + \quad C^6H^9Az^3$$

Chlorure d'acétyle. Cyanate de K. Cyaméthine.

soit par l'action du potassium ou du sodium sur les nitriles qui se triplent, en même temps qu'il se fait un peu de gaz méthane ou éthane dus à une réaction secondaire :

$$3\,C^3H^5Az \quad = \quad C^9H^{15}Az^3$$

Propionitrile. Cyanéthine.

Les cyanéthines sont des bases cristallisées et amères.

Il existe aussi des nitriles isomères des pseudocyanures alcooliques précédents, corps doués de propriétés très remarquables. Ce sont les *carbylamines*, véritables radicaux dont nous parlerons plus loin.

### ACÉTONITRILE; PROPIONITRILE, ETC.

On se bornera ici à donner seulement quelques renseignements sur trois nitriles proprement dits, l'*acétonitrile*, le *propionitrile* et le *valéronitrile*.

Le *formonitrile* AzCH, ou acide cyanhydrique, a été déjà traité en chimie minérale à propos du cyanogène.

Toutes les considérations générales ci-dessus s'appliquent à ces corps.

**Acétonitrile.** — L'*acétonitrile* $Az \equiv C^2H^3$ ou $Az \equiv C\text{-}CH^3$ (*pseudocyanure de méthyle*), s'obtient en chauffant l'acétate d'ammoniaque, ou mieux l'acétamide, avec l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc. On peut l'obtenir aussi en distillant parties égales de sulfométhylate de potassium $SO^4(CH^3)K$ avec du cyanure de potassium.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable et piquante, bouillant à 82°. Il s'unit à l'acide bromhydrique et iodhydrique, aux chlorures de phosphore, aux chlorures des métaux lourds. L'acide azotique, même à chaud, n'a aucune action sur ce corps, ni sur les suivants.

**Propionitrile.** — Le *propionitrile* $Az{\equiv}C^3H^5$ ou $Az{\equiv}C{-}C^2H^5$ (*pseudo-cyanure d'éthyle*) se prépare, d'une façon analogue au précédent, en distillant poids égaux d'éthylsulfate de baryum et de cyanure de potassium bien secs. Le produit très impur doit être lavé à l'eau, traité par un acide minéral, agité avec de l'oxyde de mercure, et mis à digérer sur un grand excès de chlorure de calcium avant toute distillation. Sans cette dernière précaution il resterait combiné à de l'alcool dont on le débarrasse très difficilement (A. *Gautier*).

Le propionitrile bout à 96°,5. Son odeur est agréable, quoique un peu alliacée. Il ne se mêle pas à l'eau. Il ne paraît pas vénéneux.

**Valéronitrile.** — Le *valéronitrile* $C^5H^9Az$ est un liquide incolore, léger, très réfringent, bouillant à 125°. Son odeur rappelle l'amande amère et l'huile de Gaultheria.

## NITRILES A DEUX ATOMES D'AZOTE

On peut obtenir des *dinitriles* en faisant réagir le cyanure de potassium sur les bibromures des hydrocarbures diatomiques. Ainsi l'on obtiendra le cyanure d'éthylène :

$$\underset{\text{Bibromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{Cyanure de K.}}{2\,KCAz} = \underset{\text{Dicyanure d'éthylène.}}{C^2H^4\begin{cases}CAz\\CAz\end{cases}} + 2\,KBr$$

Comme les nitriles à un atome d'azote, ces dinitriles s'hydratent et donnent ainsi les acides bibasiques correspondants (*Maxwell Simpson*) :

$$\underset{\text{Dicyanure d'éthylène.}}{C^2H^4\begin{cases}CAz\\CAz\end{cases}} + 4\,H^2O = 2\,AzH^3 + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^2H^4\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases}}$$

Réciproquement, si l'on déshydrate par l'acide phosphorique, ou par la chaleur les amides correspondants aux acides bibasiques, on obtiendra des nitriles à deux atomes d'azote. Exemple :

$$\underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}} = 2\,H^2O + \underset{\text{Cyanogène.}}{\begin{matrix}C\equiv Az\\ |\\ C\equiv Az\end{matrix}}$$

ou encore :

$$\underset{\text{Succinamide.}}{\begin{matrix}CO-AzH^2\\ |\\ C^2H^4\\ |\\ CO-AzH^2\end{matrix}} = 2\,H^2O + \underset{\text{Succinonitrile ou dicyanure d'éthylène.}}{\begin{matrix}C\equiv Az\\ |\\ C^2H^4\\ |\\ C\equiv Az\end{matrix}}$$

On conçoit enfin que l'on puisse obtenir les tricyanures de radicaux triatomiques.

Tel serait le composé saturé :

$$\begin{array}{l} CH^2-C\equiv Az \\ | \\ C(OH)-C\equiv Az \\ | \\ CH^2-C\equiv Az \end{array}$$

qui, traité par la potasse et l'eau, perd autant de fois $AzH^3$ qu'il y a d'atomes Az''' remplacés par les groupes équivalents O'' et $(OH)'$. Il devra, de ce remplacement, résulter des acides tribasiques :

$$\begin{array}{l} CH^2-CAz \\ | \\ C(OH)-CAz \\ | \\ CH^2-CAz \end{array} + 3H^2O = 3AzH^3 + \begin{array}{l} CH^2-CO\cdot OH \\ | \\ C(OH)-CO\cdot OH \\ | \\ CH^2-CO\cdot OH \end{array}$$

Tricyanhydrine. — Acide tribasique (acide citrique).

## DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DU FORMONITRILE

### (a) — Cyanures métalliques proprement dits.

Bien que nous n'ayons pas décrit dans ce Volume le formonitrile ou acide cyanhydrique, les dérivés qu'il donne lorsque les divers métaux se substituent à son hydrogène, constituent une classe de corps qui méritent une étude détaillée. Nous nous occuperons d'abord des cyanures métalliques proprement dits, en nous bornant aux trois principaux : *cyanure de potassium*, *cyanure d'argent* et *cyanure de mercure*.

### CYANURE DE POTASSIUM

$Az\equiv C-K$

On le prépare, soit en saturant la potasse alcoolique par l'acide cyanhydrique, soit, ce qui vaut mieux, en chauffant au rouge vif le ferrocyanure de potassium desséché avec soin et mêlé d'un peu de charbon en poudre. Dans l'industrie, généralement le sel fondu provenant de la calcination du ferrocyanure est filtré au rouge sur des toiles métalliques pour le séparer du charbon et du carbazoture de fer qui le souillent. Dans les laboratoires, on reprend le mélange par de l'alcool bouillant qui laisse en se refroidissant déposer le cyanure cristallisé.

Le cyanure de potassium est un beau sel blanc, déliquescent, caustique, qui dégage sans cesse l'odeur d'acide cyanhydrique. Il est extrêmement vénéneux. Ce sel est fort soluble dans l'eau. Sa solution très alcaline s'altère rapidement en donnant un dépôt brun de *matière azulmique*.

Les acides les plus faibles, même l'acide carbonique de l'air, et l'eau dans lequel on le dissout, décomposent ou dissocient ce sel.

Le cyanure de potassium, comme tous les cyanures solubles, forme des cyanures doubles avec ceux d'argent, de mercure et d'or qu'il permet de dissoudre aisément. Ces solutions sont souvent employées en photographie et dans l'art de dorer et d'argenter les métaux par la pile.

### CYANURE DE MERCURE

$$Az \equiv C - Hg - C \equiv Az$$

On l'obtient en dissolvant peu à peu l'oxyde rouge de mercure HgO dans l'acide cyanhydrique étendu. Il faut éviter autant que possible que la liqueur s'échauffe pendant cette réaction. En refroidissant ou concentrant, le cyanure se dépose sous forme de prismes à base carrée, anhydres, non hygrométriques, solubles dans 8 parties d'eau à 18° et dans 2 parties à 100°. Il est assez soluble dans l'alcool. La chaleur le décompose, un peu au-dessous du rouge, en cyanogène et mercure métallique avec production d'un polymère noir du cyanogène, le *paracyanogène*, qui se produit en abondance d'autant plus grande, que le cyanure était plus humide ou qu'il s'était plus échauffé au moment de sa formation.

Le cyanure de mercure forme des sels doubles avec la plupart des sels haloïdes. Il s'unit aussi avec l'oxyde de mercure HgO.

### (*b*) — Ferrocyanures et composés analogues.

Lorsqu'on calcine à température élevée un mélange de carbonate de potasse, de fer et de matières organiques azotées, telles que : chiffons de laine, cuir, corne, chairs, etc., le potassium et le fer passent l'un et l'autre à l'état de cyanure, et s'unissent intimement pour former un sel soluble de composition compliquée qui cristallise quand on reprend la masse par l'eau bouillante. Le même sel complexe s'obtient aussi lorsqu'on précipite les sels ferreux par un excès de cyanure de potassium. Ce sel est fort remarquable en ce que les propriétés des cyanures simples, ainsi que celle des sels de fer, y sont complètement masquées.

Il porte le nom de *ferrocyanure de potassium* ou de *prussiate jaune de potasse*. Il se présente sous forme de cristaux jaune clair qui répondent à la formule $C^6Az^6FeK^4$. Il est neutre et n'est pas toxique.

Traité par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, ce sel échange par double décomposition son potassium contre de l'hydrogène et donne l'acide ferrocyanhydrique $C^6Az^6FeH^4$. Cet acide forme des paillettes cristallines incolores. Il s'unit aux diverses bases pour donner les ferrocyanures correspondants au ferrocyanure de potassium, tels que $C^6Az^6FeNa^4$ ou $C^6Az^6FeCa^2$, etc., composés que l'on peut aussi obtenir,

lorsqu'ils sont insolubles, par double décomposition, en mélangeant le ferrocyanure de potassium avec les sels solubles des métaux correspondants :

$$C^6Az^6FeK^4 + 2\,ZnCl^2 = C^6Az^6FeZn^2 + 4\,KCl$$

Cyanoferrure de potassium. — Chlorure de zinc. — Ferrocyanure de zinc.

Ces divers ferrocyanures peuvent être considérés comme contenant tous un groupement commun tétratomique, le *ferrocyanogène* $(C^6Az^6Fe)^{IV}$ qui, en s'unissant à l'hydrogène, donne l'acide ferrocyanhydrique $(C^6Az^6Fe)^{IV}H^4$ ou $(FeCy^6)^{IV}H^4$, acide où les quatre atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des métaux.

Parmi ces ferrocyanures, l'un deux, le *ferrocyanure ferrique*, mérite une mention spéciale. C'est le *bleu de Prusse*. On l'obtient dans les laboratoires en versant du ferrocyanure de potassium dans un sel ferrique :

$$3\,C^6Az^6FeK^4 + 2\,Fe^2Cl^6 = (\overset{XII}{C^6Az^6Fe})^3(\overset{VI}{Fe^2})^2 + 12\,KCl$$

Ferrocyanure de potassium. — Perchlorure de fer. — Ferrocyanure ferrique. — Chlorure de K.

Dans l'industrie, on obtient le bleu de Prusse en précipitant le ferrocyanure de potassium par un sel ferreux, et laissant ensuite la matière s'oxyder à l'air ou en présence de chlorure de chaux. Elle est ainsi mélangée d'oxyde ferrique.

Le bleu de Prusse forme à l'état sec des masses d'aspect bronzé, insolubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans le tartrate d'ammoniaque (*Encre violette*), et l'acide oxalique (*Encre bleue*). Ces demi-solutions sont surtout faciles si le bleu de Prusse a été produit en présence d'un excès de ferrocyanure.

L'acide sulfurique concentré décompose le ferrocyanure de potassium et en dégage de l'oxyde de carbone :

$$FeCy^6K^4 + 6\,SO^4H^2 + 6\,H^2O = 2\,SO^4K^2 + SO^4Fe + 3\,SO^4(AzH^4)^2 + 6\,CO$$

Ferrocyanure de K. — Acide sulfurique. — Sulfate de K. — Sulfate de fer. — Sulfate d'ammoniaque. — Oxyde de carbone.

Nous avons dit plus haut qu'en présence d'acide sulfurique plus étendu, le même mélange donnait de l'acide cyanhydrique.

Le *ferrocyanure* de potassium, traité par les réactifs oxydants, et spécialement par le chlore, se transforme en un sel rouge complexe cristallisable qui porte le nom de *ferricyanure* de potassium et qui, à la façon du ferrocyanure, est apte à former une série de composés nouveaux, les *ferricyanures*. Ils appartiennent, comme les ferrocyanures, à une famille naturelle paraissant contenir un radical ou groupement commun hexatomique, le *ferricyanogène* $(C^{12}Az^{12}Fe^2)^{VI}$.

Les ferricyanures se produisent suivant l'équation :

$$\underset{\text{Ferrocyanure de K.}}{2\,(FeCy^6 \cdot K^4)} + Cl^2 = 2\,KCl + \underset{\text{Ferricyanure de K.}}{(\overset{VI}{Fe^2})Cy^{12} \cdot K^6}$$

Au ferricyanure de potassium correspondent une série de ferricyanures métalliques. Celui de plomb traité par l'acide sulfurique donne du sulfate de plomb et de l'acide ferricyanhydrique en paillettes brunes altérables :

$$\underset{\text{Ferricyanure de plomb.}}{Fe^2Cy^{12}Pb^3} + 3\,SO^4H^2 = \underset{\text{Acide ferricyanhydrique.}}{Fe^2Cy^{12}H^6} + 3\,SO^4Pb$$

Lorsqu'on verse une solution de ferricyanure de potassium dans un sel ferreux, on obtient un précipité bleu analogue au bleu de Prusse, mais répondant à la formule $Fe^2Cy^{12}(Fe^3)^{VI}$. Ce corps bleu constitue le *bleu de Turnbull.*

Pas plus que les ferrocyanures, les ferricyanures ne sont toxiques.

Le nickel, le cobalt, le manganèse, donnent des *nickelo, cobalto, manganocyanures* correspondants aux *ferrocyanures.*

## CARBYLAMINES

A côté des *cyanures*, il faut signaler une classe de corps doués des propriétés les plus singulières et auxquels l'auteur de cet ouvrage, qui les a découverts en 1866, a donné le nom de *carbylamines.*

On les obtient en traitant les iodures alcooliques par le cyanure d'argent; mais d'autres cyanures, ceux de mercure entre autres, le ferrocyanure de potassium, et le cyanure de potassium lui-même, permettent de les produire en petite quantité. M. W. Hofmann, en 1867, annonça qu'on pouvait aussi préparer les carbylamines par l'action des alcalis organiques artificiels sur une solution alcoolique de chloroforme en présence de la potasse. Cette réaction ne réussit pas pratiquement avec les amines à radicaux alcooliques acycliques.

Si l'on traite de l'iodure d'éthyle ou de méthyle à 100° par du cyanure d'argent sec, il se produit bientôt une réaction très vive d'où résultent de l'iodure d'argent et un cyanure double :

$$\underset{\text{Cyanure d'argent.}}{2\,Ag-C\equiv Az} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} = AgI + \underset{\text{Cyanure double.}}{C^2H^5-CAz,\ Ag-CAz}$$

Ce cyanure double, traité par le cyanure de potassium, donne la carbylamine éthylique et un cyanure double d'argent et de potassium :

$$\underset{\text{Cyanure d'argent-carbylamine.}}{CAzAg, C^2H^5{-}Az{=}C} + CAzK = \underset{\text{Cyanure double de K et Ag.}}{CAzK, CAzAg} + \underset{\text{Éthylcarbylamine.}}{C^2H^5{-}Az{=}C}$$

Cette réaction est générale.

Par la méthode de M. W. Hofmann, on devrait produire la même carbylamine d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Éthylamine.}}{C^2H^5(AzH^2)} + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + 3KHO = \underset{\text{Éthylcarbylamine.}}{C^2H^5{-}Az{=}C} + 3KCl + 3H^2O$$

Mais cette réaction ne réussit bien qu'avec les bases de la série cyclique.

Les carbylamines constituent des liquides incolores, mobiles, bouillant à 19 ou 20° au-dessous de leurs isomères les nitriles ou pseudocyanures alcooliques. Elles sont douées d'une odeur alliacée et phosphorée très désagréable, laissant dans la gorge une insupportable amertume. Cette odeur tenace est horrible lorsqu'elles ne sont pas parfaitement pures. Elles sont faiblement solubles dans l'eau, parfaitement neutres aux réactifs colorés. Elles brûlent avec une flamme bleue bordée de vert. Elles se polymérisent par la chaleur, et donnent ainsi des corps explosifs.

La caractéristique des carbylamines consiste dans cette aptitude que possède l'un de leurs atomes de carbone de pouvoir être séparé de la molécule par les agents les plus divers, et spécialement par voie d'hydratation pour donner de l'acide formique, tandis que le reste de l'édifice moléculaire se transforme en amine. Ainsi l'on a :

$$\underset{\text{Éthylcarbylamine.}}{C{=}Az{-}C^2H^5} + 2H^2O = \underset{\text{Éthylamine.}}{Az\begin{matrix}\diagup C^2H^5 \\ \diagdown H^2\end{matrix}} + \underset{\text{Acide formique.}}{CHO.OH}$$

Cette réaction se produit surtout sous l'influence des acides ou des bases étendues.

Il existe donc dans ces corps un atome remarquable de carbone non directement uni aux autres atomes de son espèce. Il se sépare, par hydratation, à l'état d'acide formique, les autres restant unis à l'azote sous forme d'un radical alcoolique.

La constitution des carbylamines peut donc se symboliser par la formule générale :

$$Az\left\{\begin{matrix}C'' \\ R'\end{matrix}\right.$$

où R' représente un radical alcoolique monovalent, l'éthyle, le méthyle, l'amyle, par exemple... Il s'ensuit que l'atome de carbone isolé des autres dans la molécule doit être *diatomique* et par conséquent non saturé; il doit pouvoir s'unir directement au brome, au soufre, à l'oxygène pour donner les carbimides. C'est ce que les faits démontrent :

les carbylamines sont d'une oxydabilité extrême ; par les oxydes d'argent et de mercure, ou même sous l'influence de l'oxygène de l'air vers 200 ou 250°, elles se transforment en *carbimides*, ou *pseudocyanates* alcooliques, en s'oxydant avec la plus grande facilité. Ainsi l'on a :

$$Az \left\{ \begin{matrix} C'' \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. + O = Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$$

Éthylcarbylamine. — Pseudocyanate d'éthyle.

Elles s'unissent directement au brome (Exemple : $Az \left\{ \begin{matrix} CBr^2 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$), aux acides si l'on ne fait pas intervenir l'eau, et même aux iodures alcooliques.

On a signalé les carbylamines dans des produits de la fermentation putride, et leurs dérivés dans les venins de batraciens.

## IMIDES ET PSEUDOCYANATES ALCOOLIQUES

Le remplacement de deux atomes d'hydrogène dans l'ammoniaque ou dans une monamine, par un radical diatomique acide, tel que $CO''$, ou $-CO-C^2H^4-CO-$, radical diatomique de l'acide succinique, donne naissance à la classe des *imides*. Voici quelques exemples de leur constitution :

$$Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right. \qquad Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. \qquad Az \left\{ \begin{matrix} (CO-C^2H^4-CO)'' \\ H \end{matrix} \right.$$

Carbimide. — Éthylcarbimide. — Succinimide.

La carbimide proprement dite se prépare directement en faisant agir le gaz ammoniac sur l'acide carbonique sec :

$$CO^2 + AzH^3 = CO{=}AzH + H^2O$$

Carbimide.

Les imides s'obtiennent en général, soit par l'action de l'ammoniaque sur les acides biatomiques anhydres, soit par l'action de la chaleur sur les diamides ou les acides amidés. Exemples :

$$(AzH^2)-CO-C^2H^4-CO-(AzH^2) = AzH^3 + \left\langle \begin{matrix} CO-C^2H^4-CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle$$

Succinamide. — Succinimide.

$$AzH^2 \cdot CO-C^2H^4-CO \cdot OH = H^2O + \left\langle \begin{matrix} CO-C^2H^4-CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle$$

Acide succinamique. — Succinimide.

Ces deux réactions comportent leurs réciproques. Les imides laissés longtemps en contact du gaz ammoniac se transforment en amides ; chauffées avec de l'eau, elles redonnent des acides amidés.

## CARBIMIDE OU ACIDE PSEUDOCYANIQUE — ACIDE CYANURIQUE

**Carbimide et acide cyanurique.** — On ne connaît, pour ainsi dire, pas la carbimide $Az\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right.$ à l'état de liberté. On lui a cependant donné le nom inexact d'*acide cyanique* et à ses nombreux dérivés, celui de *cyanates*. Mais il existe une substance, l'*acide cyanurique* ou *acide pseudocyanique triplé* qui, lorsqu'on la soumet à la distillation fractionnée, donne une liqueur acide paraissant contenir la carbimide ou *acide pseudocyanique* $Az\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right.$. Il se dépose, en effet, bientôt dans ce produit de la *cyamélide*, substance insoluble de même composition $(CAzOH)^2$, qui redonne de l'acide pseudocyanique par une distillation nouvelle.

L'acide cyanurique s'obtient lui-même en faisant bouillir avec de l'eau le chlorure de cyanogène solide :

$$C^3Az^3Cl^3 + 3H^2O = 6HCl + C^3Az^3H^3O^3$$

ou bien en faisant agir le chlore sur de l'urée fondue :

$$\underset{\text{Urée.}}{3CO(AzH^2)^2} + 3Cl^2 = \underset{\text{Acide cyanurique.}}{C^3Az^3H^3O^3} + 5HCl + AzH^4Cl + Az^2$$

L'acide cyanurique, comme l'acide cyanique, donne avec les bases des sels qui, sous l'influence d'un excès d'eau et grâce à la chaleur, se dédoublent en carbonates et en ammoniaque :

1° $$\underset{\text{Acide cyanurique.}}{C^3O^3Az^3H^3} + 3KHO = \underset{\text{Cyanurate de K.}}{C^3O^3Az^3K^3} + 3H^2O$$

2° $$\underset{\text{Cyanurate de K.}}{C^3O^3Az^3K^3} + 3KHO + 3H^2O = \underset{\text{Carbonate de K.}}{3CO^3K^2} + 3AzH^3$$

L'acide cyanurique est le premier terme de nombreux dérivés qui appartiennent à l'une des familles des corps cycliques.

**Pseudocyanates.** — Les cyanates, ou plutôt les pseudocyanates métalliques, s'obtiennent en partant du *cyanate de potassium*, lequel se prépare, ainsi qu'on l'a vu, par l'oxydation du cyanure de potassium ou plus simplement du ferrocyanure jaune de potassium avec le bioxyde de manganèse ou l'oxyde de plomb.

Nous avons déjà décrit, à propos de la synthèse de l'urée (p. 353) la préparation de ce cyanate. En reprenant par l'alcool bouillant le mélange fondu de cyanure jaune et d'oxyde de manganèse, on obtient par refroidissement le cyanate de potasse sous forme de lamelles cristallisées, solubles dans l'eau. Par double décomposition, ce sel sert à préparer les divers cyanates insolubles.

Si l'on distille un mélange de cyanure de potassium avec les sulfovinates alcalins et les autres sels analogues, on obtient les *pseudocyanates alcooliques*, *carbimides*, ou faux *éthers cyaniques*.

$$Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ K \end{matrix} \right. + SO^2 \begin{matrix} \swarrow O \cdot C^2H^5 \\ \searrow OK \end{matrix} = Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. + SO^2 \begin{matrix} \swarrow OK \\ \searrow OK \end{matrix}$$

Cyanate de K. — Sulfovinate de K. — Éthylcarbimide. — Sulfate de K.

On a déjà dit que l'oxydation directe des carbylamines donne aussi ces mêmes pseudocyanates.

Enfin l'on a fait connaître la remarquable décomposition de ces sels que les alcalis transforment en ammoniaques organiques (*Wurtz*) :

$$Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ CH^3 \end{matrix} \right. + 2\,KHO = CO^3K^2 + Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$$

Méthylcarbimide. — Potasse. — Carbonate de potasse. — Méthylamine.

ou :

$$Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ C^3H^7 \end{matrix} \right. + 2\,KHO = CO^3K^2 + Az \left\{ \begin{matrix} C^3H^7 \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

Propylcarbimide. — Potasse. — Carbonate de potasse. — Propylamine.

Traités par l'ammoniaque ou par les amines, ces carbimides donnent des urées composées (*Wurtz*) :

$$Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. + AzH^3 = CO \begin{matrix} \swarrow AzH^2 \\ \searrow AzH \cdot C^2H^5 \end{matrix}$$

Éthylcarbimide. — Éthylurée.

ou bien :

$$Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. + AzH^2 \cdot C^2H^5 = CO \begin{matrix} \swarrow AzH \cdot C^2H^5 \\ \searrow AzH \cdot C^2H^5 \end{matrix}$$

Éthylcarbimide. — Éthylamiue. — Diéthylurée.

Les carbimides alcooliques s'unissent directement aux hydracides à la façon des pseudocyanures correspondants. Ces dernières combinaisons sont fort instables.

## SULFOCARBIMIDES

On peut, dans la carbimide $Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right.$, ou dans ses dérivés métalliques ou alcooliques, remplacer l'oxygène par du soufre. On obtient ainsi les *sulfocarbimides*, encore nommés à tort quelquefois *sulfocyanates*. Les formules suivantes représentent leur constitution :

$$Az \left\{ \begin{matrix} CS \\ H \end{matrix} \right. \qquad Az \left\{ \begin{matrix} CS \\ K \end{matrix} \right. \qquad Az \left\{ \begin{matrix} CS \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$$

Sulfocarbimide (acide pseudosulfocyanique). — Pseudosulfocyanate de potasse. — Sulfocarbimide éthylique.

Le pseudosulfocyanate de potassium s'obtient en sulfurant directement à chaud le cyanure de potassium :

$$CAzK \quad + \quad S \quad = \quad Az \left\{ \begin{matrix} CS \\ K \end{matrix} \right.$$

On peut aussi préparer le sulfocarbimide ammonique, en laissant digérer de l'acide cyanhydrique avec du sulfure d'ammonium.

Les autres pseudosulfocyanates métalliques s'obtiennent ensuite par double décomposition en partant de ces deux sels.

L'acide pseudosulfocyanique peut être isolé lui-même lorsqu'on distille les sulfocyanates avec de l'acide sulfurique. C'est une huile incolore, très instable, qui, traitée par l'hydrogène naissant, donne à la fois les deux réactions suivantes :

$$\underset{\text{Acide pseudosulfocyanique.}}{CS{=}AzH} \quad + \quad H^2 \quad = \quad \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} \quad + \quad H^2S$$

et

$$\underset{\text{Acide pseudosulfocyanique.}}{CS{=}AzH} \quad + \quad 2\,H^2 \quad = \quad AzH^3 \quad + \quad \underset{\text{Aldéhyde sulfurée.}}{CH^2S}$$

Les *éthers pseudosulfocyaniques* ou *sulfocarbimides alcooliques*, se produisent, soit par l'action des ammoniaques composées sur le chlorosulfure de carbone :

$$CSCl^2 \quad + \quad AzH^2{\cdot}C^2H^5 \quad = \quad Az \left\{ \begin{matrix} CS \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. \quad + \quad 2\,HCl$$

soit par une voie indirecte qui consiste à faire d'abord réagir ces amines sur le sulfure de carbone :

$$CS^2 \quad + \quad 2\,AzH^2 \cdot C^2H^5 \quad = \quad \underset{\text{Diéthylurée sulfurée.}}{CS \left< \begin{matrix} Az\,(C^2H^5)\,H \\ Az\,(C^2H^5)\,H \end{matrix} \right.} \quad + \quad H^2S$$

puis à dédoubler par la chaleur l'urée sulfurée ainsi produite :

$$\underset{\text{Diéthylsulfurée.}}{CS \left< \begin{matrix} Az\,(C^2H^5)\,H \\ Az\,(C^2H^5)\,H \end{matrix} \right.} \quad = \quad \underset{\text{Éthylamine.}}{AzH^2\,(C^2H^5)} \quad + \quad \underset{\text{Sulfocarbimide éthylique.}}{Az \left\{ \begin{matrix} S \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.}$$

L'*isosulfocyanate d'allyle*, qui bout à 148°, n'est autre que l'essence de moutarde dont nous avons déjà parlé (p. 209) en faisant l'étude des dérivés de l'alcool allylique.

# DEUXIÈME PARTIE

## CORPS CYCLIQUES OU A CHAINES FERMÉES

On a jusqu'ici fait l'histoire des *composés acycliques* ou à *chaîne ouverte* dont les caractères généraux ont été donnés p. 71 de ce volume. Lorsqu ils ne contiennent que *carbone et hydrogène*, ces corps répondent, s'ils sont saturés, à la formule $C^nH^{2n+2}$; s'ils ne le sont pas, ils peuvent s'adjoindre directement ou indirectement deux, quatre... $2n$ atomes d'hydrogène, de chlore, etc., et atteindre ainsi l'état de saturation, ce que montrent les exemples suivants :

$$(C^2H^4) + H^2 = C^2H^6$$
Éthylène. Deutane. (*corps saturé*).

ou :

$$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^4Cl^2$$
Éthylène Bichlorure d'éthylène (*corps saturé*).

$$C^2H^2 + H^4 = C^2H^6$$
Acétylène. Deutane (*corps saturé*).

ou :

$$C^2H^2 + Br^4 = C^2H^2Br^4$$
Acétylène Tétrabromure (*corps saturé*).

Saturés ou non, ces divers corps peuvent passer des uns aux autres et revenir au composé initial. Tous peuvent arriver par saturation au type $C^nR^{2n+2}$ où R représente un radical monovalent quelconque.

Si les corps acycliques contiennent de l'oxygène ou de l'azote, ils peuvent toujours, par une série de réactions simples et régulières : réductions, perte de $CO^2$, perte de $AzH^3$ avec gain de $H^2O$, etc., être transformés en hydrocarbures acycliques ou en composés acycliques dérivant régulièrement de ces hydrocarbures. C'est ainsi que sans modifier le degré de saturation atomique de la molécule, l'on peut passer de la glycérine $C^3H^5(OH)^3$ au triiodure d'allyle $C^3H^5I^3$, et de celui-ci à l'hydrure de propyle $C^3H^8$ hydrocarbure acyclique saturé en $C^nH^{2n+2}$. De même l'on peut aussi passer régulièrement par perte de $2CO^2$, de l'acide succinique $C^2H^4(CO^2H)^2$ à l'hydrure d'éthyle $C^2H^6$ en $C^nH^{2n+2}$, et de celui-ci remonter à l'acide succinique, saturé au même degré que lui (1).

(1) La perte de $CO^2$ subie par une molécule ne change pas le degré de saturation de sa chaîne carbonée ; l'atome de carbone C représentant 4 atomicités positives, $O^2$ valant 4 atomicités négatives qui étaient directement opposées aux premières, la somme algébrique reste nulle. Il n'en est pas de même si l'on soustrait au composé $H^2O$; dans ce second cas, en effet, les valences de $H^2$ et de O ne se saturaient point réciproquement dans la molécule, mais venaient l'une et l'autre équilibrer les atomicités du carbone.

A côté des corps acycliques il existe un nombre immense d'autres composés qui soumis aux réactions hydrogénantes régulières donnent naissance à des hydrocarbures répondant aux formules générales $C^nH^{2n}$ ou $C^nH^{2n-2p}$, sans que l'on puisse les réduire à l'état d'hydrocarbures saturés en $C^nH^{m+2}$ si ce n'est par des actions puissantes qui modifient les liaisons des atomes de carbone de l'édifice, telle que la réaction de l'acide iodhydrique concentré agissant à 280° sur ces molécules. On admet pour expliquer la saturation apparente ou *relative* de ces édifices atomiques, ainsi que la stabilité de leur type qu'indique le grand nombre de dérivés de même saturation qui peuvent régulièrement s'en déduire, que dans les hydrocarbures qui donnent naissance à ces composés, la chaîne des atomes de carbone s'est bouclée sur elle-même pour donner des chaînes fermées telles que les suivantes à 4 et 6 atomes de carbone :

$C^4H^8$ ou $C^4H^4$ ou bien encore : $C^6H^{14}$ ou $C^6H^6$

Ces divers schémas, déjà inscrits aux pages 67 et 70 de ce volume, indiquent que dans les hydrocarbures cycliques ou fermés $C^4H^8$; $C^4H^4$; $C^6H^{14}$; $C^6H^6$ ci-dessus représentés, les quatre unités attractives, ou atomicités propres à chacun des atomes de carbone étant satisfaites, ces composés doivent se conduire comme s'ils étaient réellement saturés.

Outre ces caractères tirés de leur composition, les corps cycliques diffèrent des corps acycliques, comme on l'a dit (p. 71), par diverses propriétés générales : 1° leur résistance à se saturer d'hydrogène ou de chlore et à atteindre le type $C^nR^{2n+2}$ propre aux corps acycliques saturés ; 2° leur stabilité relative sous l'influence de la chaleur; 3° la difficulté extrême que présentent leurs dérivés monochlorés ou monobromés obtenus à froid, à subir en présence de l'eau et des alcalis les doubles décompositions qui transforment si facilement en alcools ou dérivés alcooliques les éthers chlorhydriques ou bromhydriques des séries acycliques; 4° la nature spéciale des composés oxhydrilés désignés sous le nom de *phénols* dans lesquels le radical OH remplace le chlore des dérivés chlorés à froid, composés qui constituent une fonction nouvelle dont la série acyclique ne présente pas d'exemples; 5° la facilité de ces corps cycliques à donner avec l'acide nitrique des dérivés nitrés aptes à se transformer par l'hydrogène naissant en alcalis artificiels.... Tous ces caractères, et ceux que l'on ajoutera plus loin, suffisent à différencier ces corps et à faire classer à part les composés à chaînes fermées.

D'après des considérations que la suite de cet exposé développera, on peut classer les composés cycliques en trois séries secondaires :

(I) — *Série aromatique proprement dite* comprenant les dérivés directs de la benzine ou des corps dans lesquels l'édifice carboné de cette substance reparaît, ainsi qu'on le verra, une ou plusieurs fois dans la molécule.

(II) — *Séries pyridique, quinoléique et cyanurique* dans lesquelles, un ou plusieurs atomes d'azote sont venus se substituer dans l'édifice benzénique fondamental à des radicaux hydrocarbonés de même valence.

(III) — *Séries semi-aromatiques* comprenant des corps cycliques intermédiaires de composition et de propriétés entre ceux des séries précédentes et ceux des séries acycliques, tels que l'essence de térébenthine et ses isomères, les camphres, les hydrures de benzine, leurs homologues et isologues, le furfurane, le thiophène, le pyrrol et plusieurs dérivés uriques.

Ainsi qu'on l'a fait dans la *Première Partie* de ce volume, on étudiera successivement les diverses familles qui composent ces trois *sous-séries* suivant la complication croissante des éléments constitutifs des molécules savoir : — I. *Hydrocarbures* en C et H; — II. *Corps contenant à la fois* C, H et O; — III. *Composés* en C, H, O, Az.

# I

# SÉRIE AROMATIQUE PROPREMENT DITE

## SECTION PREMIÈRE

### HYDROCARBURES

## VINGT-SEPTIÈME LEÇON

SÉRIE AROMATIQUE. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CORPS ORGANIQUES ACYCLIQUES.
LA BENZINE NOYAU DES CORPS AROMATIQUES : SA CONSTITUTION;
SES PRINCIPAUX DÉRIVÉS RÉGULIERS.

Lorsqu'on soumet les corps à l'action d'une chaleur de plus en plus élevée, ils finissent tous par se résoudre en leurs éléments. En particulier,

les composés organiques lorsqu'on les porte méthodiquement à des températures successivement croissantes, tendent à donner d'abord naissance à une série de termes généralement volatils et saturés; l'eau, l'acide carbonique, l'ammoniaque. Après eux apparaissent l'hydrogène, le gaz des marais, l'oxyde de carbone, le cyanogène.... Les corps ainsi chassés de l'édifice organique que la chaleur modifie sont tous très stables et formés avec un notable dégagement de chaleur. Corrélativement à la formation de ces produits volatils, la partie résiduaire tend à perdre une partie de l'énergie totale de la molécule initiale et par conséquent de son instabilité. Elle se compose généralement de un ou plusieurs nouveaux corps, plus stables que la matière d'où l'on était parti, plus pauvres qu'elle en oxygène, plus riches en carbone, et qui, chose remarquable, sont maintenant doués des propriétés générales des composés cycliques rappelées plus haut.

Pour le montrer sur des exemples, commençons par faire agir la chaleur sur des corps acycliques non azotés ne contenant qu'un ou deux atomes de carbone. Portons, si l'on veut, de l'alcool $C^2H^6O$ au rouge et notons les produits successifs de sa décomposition. Dès le rouge naissant, il se fera aux dépens de sa molécule de l'eau et de l'éthylène $C^2H^4$ :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = H^2O + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

mais ce dernier gaz se décomposant presque aussitôt à la température de 5 à 600 degrés donnera de l'acétylène et de l'hydrogène :

$$C^2H^4 = C^2H^2 + H^2$$

A son tour, l'hydrogène ainsi formé réagissant sur une nouvelle portion d'éthylène pourra donner une certaine quantité d'hydrure d'éthyle $C^2H^6$.

Jusqu'ici nous restons dans la série des composés acycliques, saturés ou non saturés, pouvant aisément revenir au type $C^nH^{2n}$ ou $C^nH^{2n+2}$ initial. Mais bientôt intervient une nouvelle réaction. Nous avons vu page 107 que l'acétylène, hydrocarbure non saturé, jouit de la propriété de se *polymériser* au rouge (fig. 106). Prenant comme on le verra la constitution diatomique qu'indique le schéma -CH=CH- cette molécule s'unit trois fois à elle-même pour donner de la benzine :

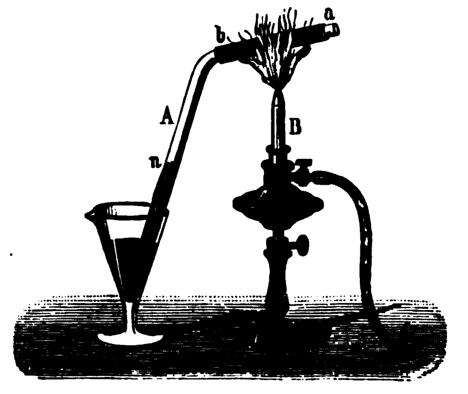


Fig. 106. — Transformation par la chaleur de l'acétylène en benzine.

$$3(-CH=CH-) = \begin{matrix} CH=CH-CH \\ | \qquad\quad | \\ CH=CH-CH \end{matrix}$$

3 moléc. acétylène. 1 moléc. benzine.

Cette polymérisation se fait lentement, comme c'est généralement le cas pour les combinaisons réciproques des corps organiques, et avec un dégagement de chaleur notable (178 *calories* pour le poids moléculaire exprimé en grammes, ou 78 grammes, de benzine produite).

Mais là ne s'arrêtent pas les phénomènes provoqués par la chaleur sur les dérivés de l'alcool. Le *triacétylène* ou *benzine* qui s'est formé s'unit à son tour à une molécule d'acétylène nouvelle pour donner le styrolène $C^8H^8$ :

$$C^6H^6 + C^2H^2 = C^8H^8$$

Benzine. Styrolène.

puis par nouvelle addition de $C^2H^2$ se forme l'hydrure de naphtaline :

$$C^8H^8 + C^2H^2 = C^{10}H^{10}$$

Styrolène. Acétylène. Hydrure de naphtaline.

et la naphtaline elle-même apparaît, grâce à la déshydrogénation de cet hydrure :

$$C^{10}H^{10} = H^2 + C^{10}H^8$$

Hydrure de naphtaline. Napthaline.

La naphtaline ainsi produite vient à son tour s'unir à l'acétylène et donne l'*acénaphtène* $C^{12}H^{10}$ :

$$C^{10}H^8 + C^2H^2 = C^{12}H^{10}$$

lequel perd de l'hydrogène par une chaleur croissante ou soutenue et s'enrichit en carbone, etc.

C'est ainsi que par une suite, de pertes d'eau et d'hydrogène, de réactions réciproques, et de condensations successives analogues à celles que nous venons d'analyser pour l'alcool, se produisent ces séries de réactions pyrogénées si magistralement étudiées par M. Berthelot, d'où résultent une foule d'hydrocarbures nouveaux appartenant à la série cyclique. L'un de ces corps, l'anthracène $C^{14}H^{10}$, se forme aisément par réaction de la benzine au rouge, sur le styrolène avec perte de 4H :

$$C^6H^6 + C^8H^8 = C^{14}H^{10} + 2H^2$$

Benzine. Styrolène. Anthracène.

et comme l'acétylène provenant de l'alcool d'où nous sommes partis peut engendrer cette benzine et ce styrolène, et qu'il peut être reproduit par l'action de la chaleur sur une foule de corps organiques (esprit de bois et autres alcools, amylène, corps gras, hydrates de carbone, etc...), l'on voit que cette benzine, et par conséquent l'ensemble des composés

précités devra prendre naissance dans toutes les réactions pyrogénées ou qui sont aptes, quel que soit le mécanisme, à soustraire à ces molécules les édifices $H^2O$, $H^2$,$AzH^3$,$CO^2$, etc. C'est ainsi que l'acétone $C^3H^6O$ déshydratée par l'acide sulfurique vers 180°, donne le *mésitylène* ou triméthylbenzine,

$$\underset{\text{Acétone.}}{3C^3H^6O} = \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} + \underset{\text{Mésitylène.}}{C^9H^{12}}$$

or ce mésitylène, corps cyclique homologue de la benzine, se produit également lorsqu'on chauffe les vapeurs d'acétone au rouge.

Faisons agir la chaleur sur des corps plus riches que l'alcool en oxygène, par exemple sur la glycérine $C^3H^8O^3$. Elle donnera d'abord de l'acroléine par perte de $2H^2O$ :

$$C^3H^8O^3 = C^3H^4O + 2H^2O$$

puis deux molécules de cette acroléine se déshydratant à leur tour, nous fourniront un corps cyclique, le phénol :

$$2C^3H^4O = C^6H^6O + H^2O$$

Chauffons du papier, du bois, de la cellulose..., il se fera, déjà vers 200°, des acides acétiques et acryliques et de la *pyrocatéchine*, véritable phénol bivalent, du *furfurol*, etc.; puis si la température s'élève davantage, l'acide acrylique et l'acide acétique lui-même donneront naissance à de l'acétylène et à des goudrons riches en composés phénoliques.

Prenons enfin, pour les soumettre à l'action de la chaleur ou des réactifs épuisants, des composés contenant de l'azote. Que nous chauffions de la chair musculaire ou de l'albumine pure, il se dégagera de l'eau, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, du cyanure d'ammonium, de la propylamine, de la triméthylamine : mais à côté de ces composés acycliques, nous trouverons de l'aniline, de la pyridine, de la picoline, du pyrrol, de la benzine et du toluène, des phénols, des goudrons mal définis, des hydrocarbures complexes appartenant en partie aux séries cycliques. Ainsi qu'on le voit, dans ce cas encore l'action de la chaleur dissocie la molécule de façon à donner naissance aux séries de composés aromatiques ou pyridiques doués du maximum de stabilité.

La *benzine* $C^6H^6$, le *styrolène* $C^8H^8$, la *naphtaline* $C^{10}H^8$, l'*acénaphtène* $C^{12}H^{10}$, l'*anthracène* $C^{14}H^{10}$, hydrocarbures relativement saturés d'hydrogène et incapables de s'unir à lui si ce n'est par des réactions complexes ou éphémères; les *phénols*, la *pyrocatéchine*, l'*aniline*, la *pyridine*, la *picoline*, etc..., tous ces corps que la chaleur ou les déshydratants viennent d'engendrer aux dépens de l'alcool, de la glycérine des hydrates de carbone, de l'albumine, non seulement possèdent les caractères communs indiqués plus haut pour les corps cycliques, mais encore peuvent passer aisément des uns aux autres par une série de réactions régu-

lières. Ils peuvent, comme les corps acycliques, être rangés en séries homologues où chaque terme dérive d'un type primitif commun. Ils forment donc à tous les points de vue un ensemble important de corps organiques appartenant à une même grande famille naturelle à laquelle on a donné le nom de *famille des corps aromatiques.*

*Importance du noyau benzénique dans les corps aromatiques.*

Lorsqu'on distille à feu nu des huiles grasses, des goudrons, du bois, de la houille, etc., on recueille en même temps qu'une foule de composés gazeux, solides ou liquides, une série d'hydrocarbures liquides et volatils, remarquables par leur insolubilité dans l'eau et dans les alcalis. On les purifie des corps qui les accompagnent en soumettant les produits complexes de cette distillation pyrogénée à l'action successive des acides affaiblis qui enlèvent les alcalis formés, des bases alcalines qui s'unissent aux phénols, enfin de l'acide sulfurique concentré qui détruit certains carbures altérables tels que le styrolène. Il ne reste plus alors que les hydrocarbures dont nous parlons. L'on peut les séparer les uns des autres par *distillation fractionnée* : leur analyse et l'examen de leurs propriétés eût bientôt démontré qu'ils forment une famille de corps homologues. En voici la liste ; les trois premiers sont les plus abondants :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Benzine*. . . | $C^6H^6$ | bout à 80° | *Cumène*. . . | $C^9H^{12}$ | bout à 165° |
| *Toluène*. . . | $C^7H^8$ | — à 110° | *Cymène* . . . | $C^{10}H^{14}$ | — à 180° |
| *Xylène*. . . . | $C^8H^{10}$ | — à 139° | etc. . . . . . . . . . | | |

La benzine ou triacétylène est donc le premier de ces hydrocarbures et toutes les tentatives pour obtenir un homologue plus simple ont été vaines.

Ce qui est fort remarquable encore, c'est que cette benzine, que nous avons vu servir de point de départ à la formation pyrogénée du styrolène, de la naphtaline, de l'anthracène et autres hydrocarbures cycliques ci-dessus cités, va nous permettre de préparer régulièrement les divers homologues qui l'accompagnent dans les produits de la distillation de la houille. Comme l'ont expérimentalement démontré Fittig et Tollens, et comme l'avait théoriquement prévu Kékulé, le toluène, le xylène, le cumène, et les autres homologues de la benzine, sont des *méthyl, diméthyl, éthylbenzines*, etc. Pour le démontrer, substituons d'abord dans cette benzine un atome de brome à un atome d'hydrogène et faisons bouillir la *benzine bromée* $C^6H^5Br$ ainsi préparée avec de l'iodure de méthyle et du sodium : ce métal s'emparant à chaud du brome et de l'iode des corps réagissants, les deux restes monovalents $C^6H^5$ et $CH^3$ se précipiteront l'un sur l'autre et se compléteront réciproquement pour donner du toluène :

$$C^6H^5Br + CH^3I + 2Na = NaBr + NaI + C^6H^5(CH^3)$$

Benzine bromée. Iodure de méthyle. Toluène.

Nous aurions de même :

$$C^6H^4Br^2 + 2CH^3I + 4Na = 2NaBr + 2NaI + C^6H^4(CH^3)^2$$

Benzine bibromée. Iodure de méthyle. Xylène.

Le squelette carboné de la benzine entre donc dans la constitution de ces toluène, xylène, etc., aussi bien que dans celle du styrolène, de l'anthracène, de la naphtaline, etc., que la benzine forme, comme on l'a vu (p. 378), en s'adjoignant directement à chaud divers hydrocarbures tels que $C^2H^2$ ou $C^2H^4$.

Réciproquement si l'on part de l'un de ces hydrocarbures l'on pourra régénérer la benzine. Ainsi le styrolène soumis à l'action de la chaleur rouge donne de l'acétylène et de la benzine :

$$C^8H^8 = C^2H^2 + C^6H^6$$

Styrolène. Acétylène. Benzine.

Le xylène, le cumène reproduiront la benzine dans les mêmes conditions. La naphtaline, en présence de l'hydrogène naissant, donnera de la benzine au rouge :

$$C^{10}H^8 + H^2 = C^6H^6 + 2C^2H^2$$

Naphtaline. Benzine. Acétylène.

Cette benzine est donc comme le terme stable et constant des complications ou des dédoublements de ces multiples hydrocarbures, soit qu'on parte des molécules acycliques pour les compliquer, soit qu'on dédouble et simplifie par divers procédés les composés cycliques. Son édifice carboné nous apparaît comme la charpente commune, le *noyau* central de ces nombreux dérivés aromatiques.

Un ensemble de transformations opérées non plus à température élevée, mais en vertu de réactions fort diverses obtenues dans des conditions faciles à analyser, va nous démontrer à son tour l'importance du rôle que joue le noyau benzénique dans un grand nombre de corps.

Il existe dans ces familles naturelles de composés, depuis longtemps distinguées par tout le monde, où l'on rencontre les parfums, les essences, les baumes, les camphres, les matières colorantes végétales, etc., beaucoup de substances dans lesquelles il est facile de démontrer que l'agrégation benzénique existe en puissance.

De ce baume qu'on nomme le *benjoin*, nous extrayons par des procédés sur lesquels nous reviendrons bientôt, un acide en paillettes blanches peu solubles dans l'eau, sublimables. acides, etc., c'est l'*acide benzoïque*

$C^7H^6O^2$. Distillé avec de la chaux, ce corps perd les éléments de l'acide carbonique et donne de la benzine :

$$C^7H^6O^2 + CaO = CO^2CaO + C^6H^6$$

L'acide cinnamique $C^9H^8O^2$, qu'on extrait du styrax liquide, lorsqu'on le traite de la même manière donne de l'acide carbonique, du styrolène, de l'acétylène et de la benzine :

$$\underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^9H^8O^2} = \underset{\text{Styrolène.}}{C^8H^8} + \underset{\text{A. carbonique.}}{CO^2} = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + \underset{\text{A. carbonique.}}{CO^2}$$

L'acide phtalique, produit d'oxydation régulière de l'essence de térébenthine, se dédouble également en benzine et acide carbonique lorsqu'on le chauffe avec de la chaux :

$$C^8H^6O^4 = 2CO^2 + C^6H^6$$

L'essence d'amande amère, le phénol, l'aniline, etc... chauffés modérément avec l'acide iodhydrique, nous donneraient encore de la benzine :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^6O} + 2HI = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + H^2O + 2I$$

$$\underset{\text{Essence d'amande amère.}}{C^7H^6O} + 6HI = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Méthane.}}{CH^4} + H^2O + 6I$$

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + 2HI = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + 2I$$

On voit donc la benzine sortir pour ainsi dire de chacune de ces combinaisons aromatiques comme un noyau commun, ou plutôt l'on dirait que sa charpente à 6 atomes de carbone autour desquels vient dans chaque corps spécial s'attacher le reste de l'édifice moléculaire, est commune à tous les composés aromatiques.

Cette idée ingénieuse sur la constitution de ces composés, idée qu'ont depuis confirmée d'innombrables expériences, fut émise pour la première fois par M. Kékulé en 1865. A cette belle conception nous devons une marche rapide et des progrès éclatants dans cette partie du champ de la chimie organique; mais avant que de développer les conséquences de l'hypothèse de Kékulé, il est nécessaire de faire d'abord connaître la benzine elle-même.

## LA BENZINE

$C^6H^6$

La benzine fut découverte en 1825 par Faraday dans les produits de la distillation pyrogénée des huiles grasses. En 1833, Péligot et en même temps Mitscherlich, l'obtinrent à l'état pur en décomposant par la

chaleur les benzoates mélangés d'un excès de chaux. Reconnue en 1848 par Mansfield et Hofmann dans les huiles et goudrons qui proviennent de la distillation de la houille, l'extraction de la benzine et celle des hydrocarbures homologues qui l'accompagnent dans les produits secondaires de la fabrication du gaz d'éclairage, est devenue depuis ces dernières recherches une industrie d'autant plus importante que ces hydrocarbures ont

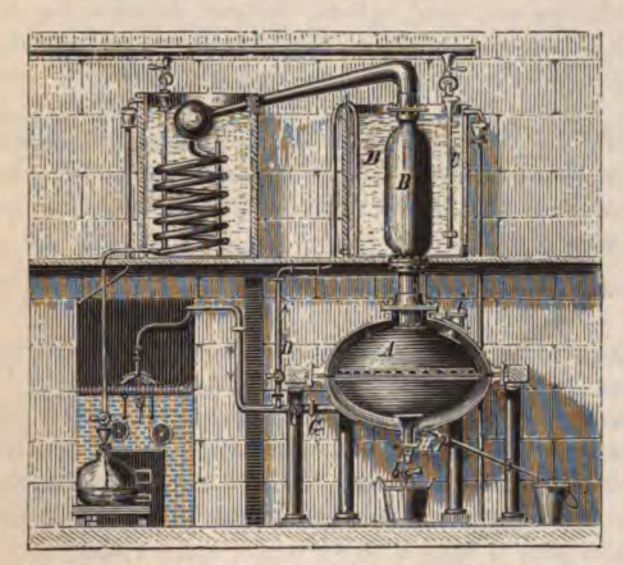



Fig. 107. — Appareil pour la rectification des essences légères de houille.
*A*, chaudière. — *D*, rectificateur à température constante. — *S*, serpentin ou condenseur.

été utilisés à une foule d'applications et qu'on a depuis appris à les transformer dans les matières colorantes ou odorantes les plus variées (¹).

On a déjà donné (p. 380) la liste des principaux homologues de la benzine. On les sépare par distillation fractionnée. Les appareils qu'on emploie dans ce but sont très variés. La figure 107 représente l'un de ceux que l'on utilise le plus. D'autres sont fort analogues aux rectificateurs que nous avons signalés p. 127 en parlant de la distillation des alcools.

(¹) Le poids de ces goudrons est généralement de 5 à 6 pour 100 de houille distillée. Les huiles et goudrons viennent se condenser dans des barillets d'où ils s'écoulent dans de grandes citernes où ils se séparent des eaux alcalines qui surnagent. La distillation du goudron se fait dans de longs cylindres de tôle (Voir 31ᵉ Leçon, *Phénols*). 100 parties de goudron brut donnent ainsi :

| | |
|---|---|
| Eaux ammoniacales. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2,5 |
| Huiles légères (benzine et ses homologues en particulier). . . | 8.0 |
| Huiles lourdes. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 15,0 |
| Brai sec. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 75,0 |

Le brai qui reste sert à faire, avec des débris de houille, les briquettes *d'agglomérés* qu'on agglutine à la presse hydraulique.

**Purification de la benzine.** — Obtenue par rectifications répétées, la benzine n'est jamais tout à fait pure même après qu'elle a subi un grand nombre de cristallisations. Elle contient généralement un peu de toluène, ainsi qu'une singulière substance, le *thiophène* $C^4H^4S$, liquide sulfuré bouillant à 84° qui lui ressemble beaucoup. L'on peut déceler ce corps comme il suit : A de la benzine commerciale ajoutons un peu d'acide sulfurique concentré, agitons vivement, décantons l'acide et additionnons-le d'une trace d'isatine. Nous obtiendrons une coloration verdâtre, qui deviendra lentement bleu verdâtre intense. On peut donc enlever la majeure partie du thiophène en agitant la benzine avec de l'acide sulfurique. Mais pour l'obtenir tout à fait pure, il faut décomposer au rouge naissant le benzoate calcique par un excès de chaux éteinte et rectifier ensuite le produit pour séparer un peu de *benzophénone* qui se forme en même temps :

$$\underset{\text{Benzoate calcique.}}{(C^7H^5O^2)^2Ca} + \underset{\text{Chaux.}}{CaH^2O^2} = \underset{\text{Carbonate de Ca.}}{2CO^3Ca} + \underset{\text{Benzine.}}{2C^6H^6}$$

**Origine de la benzine.** — On a déjà relaté p. 377 et 381 les nombreuses réactions qui donnent naissance à la benzine.

**Propriétés.** — C'est un beau liquide, incolore, d'odeur spéciale non désagréable, mobile, cristallisable à 4°,5 en pyramides orthorombiques, bouillant à 80°,6. Sa densité est de 0,900 à 0 degré et de 0,884 à 15°. Sa chaleur spécifique entre 19° et 46 degrés est de 0,450. Son indice de réfraction pour la ligne D est à 9 degrés égal à 1,459.

La benzine est soluble, avec abaissement de température, dans l'alcool, le sulfure de carbone, l'éther; elle est insoluble dans l'eau. Elle dissout le soufre, le chlore, l'iode, le phosphore, les huiles grasses et volatiles, le caoutchouc, diverses résines, beaucoup d'alcaloïdes, quelques acides aromatiques.

Chauffée dans un tube au rouge vif, elle se polymérise en perdant de l'hydrogène et donnant du diphényle $C^{12}H^{10}$ beau carbure fusible à 70° :

$$\underset{\text{Benzine.}}{2C^6H^6} = H^2 + \underset{\text{Diphényle.}}{C^6H^5-C^6H^5}$$

Il se fait en même temps du diphénylène $(C^6H^4)^2$ et du triphénylène $(C^6H^4)^3$ toujours par le même procédé d'association des résidus ayant perdu de l'hydrogène.

On a vu plus haut que la benzine s'unit aux températures élevées à la plupart des hydrogènes carbonés : au méthane $CH^4$ pour donner du toluène ; à l'éthylène $C^2H^4$ pour engendrer le cinnamène et l'anthracène, etc., toujours par ce même mécanisme de déshydrogénation.

L'on peut, à l'aide de l'effluve, fixer de l'hydrogène sur la benzine et obtenir un corps résineux mal connu $(C^6H^8)^n$ (*Berthelot*). En chauf-

fant la benzine vers 380° avec de l'acide iodhydrique concentré, on arrive péniblement à l'hexane $C^6H^{14}$.

La benzine est très inflammable ; elle brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse.

En opérant l'oxydation de cet hydrocarbure avec précaution, l'on observe la formation d'un peu d'*acide benzoïque* et même d'*acide phtalique*, qui dérivent sans doute de l'oxydation de l'un de ces hydrocarbures, tels que le diphényle, que la chaleur rouge produit aux dépens de la benzine. Peut-être aussi peut-on admettre que ces deux acides résultent de l'union directe à la benzine de l'acide carbonique qui se forme :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + CO^2 = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2}$$

Pour transformer les corps de la série aromatique il est un réactif précieux qui permet de réaliser de nombreuses synthèses, c'est le *chlorure d'aluminium anhydre* dont la singulière puissance nous a été révelée par les travaux de MM. Friedel et Crafts. Sous son influence, les hydrocarbures aromatiques deviennent accessibles à l'action des corps simples ou composés les plus divers, même de ceux qui sont doués en apparence, dans les conditions de température où l'on opère, des réactions les moins énergiques. A son contact, l'oxygène se porte sur la benzine et la transforme en phénol :

$$C^6H^6 + O = C^6H^6O;$$

l'acide carbonique, $CO^2$, s'unit à ce même hydrocarbure et donne de l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$, réaction contraire à celle qui fournit la benzine en partant de l'acide benzoïque ; le chlorure de méthyle donne avec elle du toluène $C^6H^5(CH^3)$ avec perte d'acide chlorhydrique, etc. Nous aurons fort souvent l'occasion de revenir sur l'emploi de ce réactif ; mais l'on peut dire tout de suite que, suivant MM. Friedel et Crafts, les synthèses que provoque le chlorure d'aluminium dans la série aromatique s'expliquent si l'on admet la formation d'un composé organométallique transitoire, tel que celui qui résulterait de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Chlorure de Al.}}{Al^2Cl^6} = \underset{\text{Chlorophénylaluminium.}}{C^6H^5,Al^2Cl^5} + HCl$$

Sur ces composés organométalliques ainsi passagèrement formés viennent agir les divers réactifs : on comprend que le chlorophénylaluminium puisse au contact de l'oxygène donner le composé $C^6H^5 \cdot O \cdot Al^2Cl^5$ que l'eau décomposera suivant l'équation :

$$\underset{\text{Oxyde de chlorophénylaluminium.}}{C^6H^5 \cdot O \cdot Al^2Cl^5} + 3H^2O = \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^6O} + 5HCl + \underset{\text{Alumine.}}{Al^2O^3}$$

De même l'on conçoit la réaction suivante :

$$C^6H^5 \cdot CO \cdot O \cdot Al^2Cl^5 + H^2O = C^6H^5{-}CO^2H + Al^2Cl^5 \cdot OH$$

Union de $CO^2$ au phénylchloraluminium. Acide benzoïque. Oxychlorure de Al.

On comprend encore que ce réactif permette d'introduire dans la benzine des radicaux tels que le méthyle ou l'éthyle à la place de l'hydrogène. C'est ainsi que l'on passera directement de la benzine à la méthylbenzine ou toluène $C^6H^5(CH^3)$ :

$$C^6H^5 \cdot Al^2Cl^5 + CH^3Cl = C^6H^5(CH^3) + Al^2Cl^6$$

Chlorophénylaluminium. Toluène.

Dans celles de ces réactions où l'eau n'intervient pas, le chlorure d'aluminium $Al^2Cl^6$ se reproduisant ainsi, la réaction pourra recommencer indéfiniment ; le toluène produit dans la première phase donnera par la continuation du même mécanisme du méthyltoluène, et l'on obtiendra successivement, toujours par ce même mécanisme, la diméthyl, triméthyl, et jusqu'à l'hexaméthylbenzine $C^6(CH^3)^6$.

Le chlore agit sur la benzine de deux façons bien différentes. Au soleil et dans des conditions qu'on indiquera plus loin, il se fait deux hexachlorures de benzine $C^6H^6Cl^6$ (*Mitscherlich-J. Meunier*). Nous reviendrons (Leçon 52e) sur ces corps d'addition fort importants ; mais à la lumière diffuse, en agissant sur la benzine bouillante, et surtout en présence d'un peu d'iode, le chlore se *substitue* successivement, équivalent à équivalent, aux six atomes d'hydrogène. On obtient ainsi :

| | |
|---|---|
| Une benzine monochlorée. . . . . . . . | $C^6H^5Cl$. |
| Trois benzines bichlorées. . . . . . . . | $C^6H^4Cl^2$. |
| Trois benzines trichlorées. . . . . . . . | $C^6H^3Cl^3$. |
| Trois benzines quadrichlorées. . . . . . | $C^6H^2Cl^4$. |
| Une benzine pentachlorée. . . . . . . . | $C^6HCl^5$. |
| Une benzine hexachlorée . . . . . . . . | $C^6Cl^6$. |

Chacun de ces composés se produit d'après une équation telle que :

$$C^6H^6 + 2Cl = HCl + C^6H^5Cl$$

ou : $$C^6H^5Cl + 2Cl = HCl + C^6H^4Cl^2$$

Nous avons déjà dit un mot (p. 345, t. II), du dernier terme de ces substitutions successives $C^6Cl^6$, le *chlorure de Julin*. Quant au premier $C^6H^5Cl$, on serait tenté de le rapprocher, par son origine aussi bien que par sa composition, d'un vrai chlorure alcoolique tel que le chlorure d'éthyle $C^2H^5Cl$ ou d'hexyle $C^6H^{13}Cl$. Ce rapprochement théorique ne s'accorde point avec les faits. En effet, le deutane et l'hexane chlorés sont facilement saponifiables par la potasse caustique et permettent le remplacement de Cl par OH, réaction qui donne naissance à des alcools :

$$C^2H^5Cl + KOH = C^2H^5 \cdot OH + KCl$$
Chlorure d'éthyle. Potasse Alcool.

Au contraire, la benzine chlorée $C^6H^5Cl$ ne se saponifie point: elle n'est pas attaquée même par la potasse alcoolique à 200° ; son chlorure n'est pas accessible à l'action de l'acétate d'argent en solution acétique.

Toutefois l'on peut remplacer, par une voie détournée, un ou plusieurs des six atomes d'hydrogène de la benzine par un oxhydrile OH. L'on y arrive en faisant d'abord réagir sur elle, à la température de 40 à 50°, l'acide sulfurique monohydraté, ou mieux l'acide sulfurique fumant. Dans ces cas, il s'élimine une molécule d'eau qui emprunte son oxygène au radical $SO^2$ de l'acide sulfurique, et ses deux atomes H, l'un à la benzine, l'autre à l'oxhydrile OH de ce même acide; il reste un acide copulé qui porte le nom d'*acide benzino-sulfonique*, sorte d'acide sulfureux $SO(OH)^2$ dans lequel le radical *phényle* $C^6H^5$ est venu remplacer un atome H. L'acide benzinosulfonique s'est constitué d'après l'équation :

$$C^6H^6 + HO \cdot SO^2 \cdot OH = H^2O + C^6H^5O \cdot SO \cdot OH$$
Benzine. Acide sulfurique. Eau. Acide benzino-sulfonique.

Cet acide conjugué, que l'on écrit souvent sous la forme plus simple $C^6H^5(SO^3H)'$, porte encore les noms d'*acide benzino-sulfureux* ou *phényl-sulfureux*. Il répond à l'*acide éthylsulfureux* $C^2H^5O$-SO-OH. Pour l'obtenir à l'état pur, le mélange d'acide sulfurique en excès et d'acide benzino-sulfonique brut est traité par la chaux et la liqueur est filtrée; le benzino-sulfate de chaux soluble se sépare ainsi du sulfate et cristallise par concentration. Il suffit de le décomposer par une quantité équivalente d'acide oxalique pour mettre son acide en liberté. Comme l'indique sa formule de constitution $SO \begin{cases} OC^6H^5 \\ OH \end{cases}$, il est monobasique.

Si nous faisions agir un temps plus long l'acide sulfurique concentré ou l'acide sulfurique fumant sur la benzine ([1]), ou bien si nous traitions l'acide benzino-sulfurique par ce même acide fumant, il s'éliminerait une seconde molécule d'eau et il se ferait un *acide benzino-disulfonique:*

$$C^6H^6 + 2(HO \cdot SO^2 \cdot OH) = C^6H^4 \begin{cases} O \cdot SO \cdot OH \\ O \cdot SO \cdot OH \end{cases}$$

Prenons maintenant l'acide benzino-monosulfonique et soumettons-le à l'action de la potasse fondante, la réaction suivante se produira :

$$C^6H^5(SO^3K) + KHO = C^6H^5(OH) + SO^3K^2$$
Benzinosulfonate de potassium. Phénol. Sulfite neutre de potassium.

Il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique étendu au produit brut de

([1]) L'acide sulfurique anhydre ou le chlorure de sulfuryle $SO^2Cl^2$ donnent, avec perte d'eau ou d'acide chlorhydrique, le sulfobenzide ou *benzino-sulfuride* $(C^6H^5)^2 = SO^2$, corps neutre très stable, peu soluble dans l'eau.

cette réaction pour que l'acide sulfureux du sulfite de potassium se dégage et que le phénol qui était uni à l'excès de potasse vienne surnager.

Ce moyen précieux de substitution dans la benzine et les hydrocarbures analogues de H par $SO^3H$ et indirectement par OH a été découvert pour la premiere fois et simultanément par MM. Dossart, Wurtz et Kékulé.

Tel est le procédé général qui permet de substituer à la benzine ou à tout autre hydrocarbure aromatique un oxhydrile OH à un atome H et de transformer ainsi ces hydrocarbures en phénols.

Ainsi que nous le verrons en l'étudiant avec détail, le phénol que l'on sait ainsi produire avec la benzine, est une sorte d'alcool. Il est susceptible de donner des éthers en s'unissant aux acides anhydres; le chlorure de phényle $C^6H^5Cl$ est son éther chlorhydrique. Si l'on traite, en effet, ce phénol par le perchlorure de phosphore, on remplace OH par Cl et l'on obtient la benzine chlorée ou chlorure de phényle :

$$C^6H^5{\cdot}OH + PCl^5 = PCl^3O + HCl + C^6H^5Cl$$

Mais l'action directe sur le phénol de l'acide chlorhydrique gazeux ou en solution ne suffirait pas, comme elle suffit dans le cas des alcools acycliques, pour produire cette éthérification.

Ajoutée peu à peu à 4 ou 5 parties d'acide nitrique monohydraté bien refroidi, la benzine disparaît sans dégager sensiblement de gaz. Par addition d'eau au produit de la réaction, il se sépare une matière huileuse d'une odeur d'amande amère, bouillant à 220°, cristallisable, fusible à + 3°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, explosible au rouge, très toxique. C'est la *nitrobenzine* ou benzine nitrée. Elle s'est formée suivant l'équation :

$$C^6H^6 + AzO^2{\cdot}OH = C^6H^5(AzO^2)' + H^2O$$

On serait tenté, d'après ce mode de synthèse, de comparer cette nitrobenzine à un éther nitreux, le nitrite d'éthyle $C^2H^5$-O-AzO, par exemple, qui se forme dans des conditions toutes semblables; mais contrairement à ce qui se passe pour cet éther et les autres éthers nitreux que les alcalis saponifient en donnant à la fois naissance à un azotite et à un alcool, la nitro-benzine est *inattaquable même à l'ébullition par la potasse ou l'ammoniaque*. Elle n'est point saponifiable et n'est donc pas un éther. Bouillie avec la potasse alcoolique, elle donne à chaud deux corps complexes sur lesquels on reviendra : l'*azoxybenzide* $C^{12}H^{10}Az^2O$ et l'*azobenzide* $C^{12}H^{10}Az^2$. (*Leçon* 43ᵉ.)

Il est facile de démontrer que la nitrobenzine répond à la constitution $C^6H^5$-$Az(O^2)''$, ou d'une façon plus explicite encore $Az\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^5\\ -O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$

Si on la soumet en effet à l'action des réducteurs, de l'hydrogène naissant par exemple, le groupe bivalent $(O^2)''$ disparaît pour former de l'eau, tandis que deux atomes d'hydrogène viennent le remplacer :

$$Az \begin{cases} C^6H^5 \\ O \\ O \end{cases} + H^6 = Az \begin{cases} C^6H^5 \\ H \\ H \end{cases} + 2H^2O$$

La substance nouvelle $C^6H^5(AzH^2)$ qui prend naissance grâce à cette réduction est l'*aniline*, véritable ammoniaque composée analogue à l'éthylamine $Az \begin{cases} C^2H^5 \\ H \\ H \end{cases}$, apte comme elle à subir le remplacement successif de chacun de ses deux atomes d'hydrogène typiques par des radicaux alcooliques monovalents tels que $CH^3$..,$C^2H^5$, ou $C^6H^5$. Ainsi l'on connaît :

$$Az \begin{cases} C^6H^5 \\ H \\ H \end{cases} ; \quad Az \begin{cases} C^6H^5 \\ CH^3 \\ H \end{cases} ; \quad Az \begin{cases} C^6H^5 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases} ; \quad Az \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases}$$

Phénylamine. Méthylphénylamine. Diméthylphénylamine. Triphénylamine.

Il existe des benzines dinitrées, $C^6H^4(AzO^2)^2$, chloronitrées $C^6H^4Cl(AzO^2)$, iodochlorées, etc. On les obtient par des réactions en tout semblables aux précédentes.

---

Telles sont les aptitudes générales de la benzine $C^6H^6$, le premier et le plus simple des termes de la famille des hydrocarbures en $C^nH^{2n-6}$. Si nous essayons de comparer ses dérivés à ceux de l'hydrocarbure acyclique saturé contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'elle, l'*hydrure d'héxyle* ou *hexane* $C^6H^{14}$, nous pourrons dresser le parallèle suivant :

| (1) | (2) | (3) | (4) |
|---|---|---|---|
| $C^6H^{14}$ *Hexane* ou *hydrure d'hexyle.* | $C^6H^{13}Cl$ *Hexane chloré* ou *chlorure d'hexyle.* | $C^6H^{12}Cl^2$ *Hexane bichloré* ou *bichlorure d'hexylène.* | $C^6H^{13}(OH)$ *Alcool hexylique.* |
| $C^6H^6$ *Benzine* ou *Hydrure de phényle.* | $C^6H^5Cl$ *Benzine chlorée* ou *chlorure de phényle.* | $C^6H^4Cl^2$ *Benzine bichlorée* ou *bichlorure de phénylène.* | $C^6H^5(OH)$ *Phénol.* |
| (5) | (6) | (7) | (8) |
| $C^6H^{13}(OAzO)$ *Éther hexylnitreux.* | $C^6H^{13}(AzH^2)$ *Hexylamine.* | $C^6H^{13}(SO^3H)$ *Acide hexane-sulfureux.* | $C^6H^{13}(CO^2H)$ *Acide hexane-carbonique* ou *œnanthylique.* |
| $C^6H^5(AzO^2)$ *Nitrobenzine.* | $C^6H^5 \cdot AzH^2$ *Phénylamine.* | $C^6H^5(SO^3H)$ *Acide benzine-sulfoné* ou *benzine-sulfureux.* | $C^6H^5(CO^2H)$ *Acide benzine-carboni* ou *benzoïq* |

Le parallèle parait complet, il n'est toutefois que partiel et apparent. L'hydrure d'hexyle est *saturé*, il ne saurait s'adjoindre ni hydrogène, ni chlore : la benzine *ne l'est pas*, elle peut s'unir, quoique difficilement, à $H^2, H^4, H^6, Cl^2, Cl^4$ : et quelques uns de ces dérivés sont très stables. Le chlorure d'hexyle est un véritable éther chlorhydrique : au contraire le chlorure de phényle ne subit pas la saponification et ne saurait se transformer directement en phénol. Mêmes remarques pour l'hexane bichloré saponifiable et pour la benzine bichlorée qui ne l'est pas.

L'alcool hexylique $C^6H^{13}(OH)$ répond au chlorure d'hexyle $C^6H^{13}Cl$, comme le phénol $C^6H^5.OH$, correspond au chlorure de phényle $C^6H^5Cl$ ; mais, comme nous le disions, ce phénol mis en présence des acides ne saurait s'éthérifier, ou du moins *très incomplètement*, avec grande difficulté et à température élevée : pour passer de ce phénol à son éther chlorhydrique $C^6H^5Cl$ il faut employer non pas l'acide chlorhydrique, mais le chlorure $PCl^5$. Que l'on mélange l'alcool hexylique $C^6H^{13}(OH)$ avec l'acide sulfurique, il se fera un sulfate double d'hexyle et d'hydrogène $SO^2 \langle {}^{OC^6H^{13}}_{OH}$ que l'eau chaude ou les bases dédoubleront en acide sulfurique et alcool hexylique ; que l'on fasse agir le même acide sur le phénol, l'éthérification n'aura plus lieu : il se produira dans ce cas un acide phénolsulfonique grâce à la formation de $H^2O$ par soustraction non de l'oxhydrile OH du phénol, mais d'un atome d'hydrogène emprunté à son noyau benzénique et d'un OH pris à l'acide sulfurique réagissant :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5(OH)} + HO-SO^2-OH = \underset{\text{Acide phénolsulfonique.}}{C^6H^4(OH)O-SO-OH} + H^2O$$

et cet acide sulfoné ne sera attaqué que par la potasse fondante qui en l'hydratant produira un phénol bivalent $C^6H^4(OH)^2$ différent du premier.

Mêmes différences si nous comparons l'éther hexylnitreux $C^6H^{13}\text{-}O\text{-}AzO$ saponifiable par l'eau et les alcalis affaiblis, à la nitrobenzine $C^6H^5\text{-}Az{=}(O^2)$, corps nitré explosif insaponifiable, que les réducteurs transforment facilement en une ammoniaque composée l'aniline $C^6H^5(AzH^2)$, réaction qui ne s'accomplit jamais avec un éther nitreux. Quant à cette phénylamine elle-même, elle présente des aptitudes différentes et une alcalinité bien plus faible que l'hexylamine à laquelle elle semble correspondre.

Ce parallèle est bien propre à faire saisir, à propos de la benzine, les analogies et les profondes différences des dérivés cycliques et acycliques.

**Constitution de la benzine.** — Nous avons vu que la benzine résulte de la tripliation de l'acétylène $C^2H^2$ à la température du rouge naissant, et que, réciproquement, chauffée dans un tube au rouge vif, la benzine reproduit une petite quantité d'acétylène (*Berthelot*). Ces faits nous permettent de représenter tout d'abord la benzine $C^6H^6$ par $(C^2H^2)^3$.

D'autre part, fort différente de l'acétylène qui se comporte comme un

corps essentiellement incomplet, la benzine se conduit dans la plupart de ses réactions comme un hydrocarbure saturé. La plupart des réactifs agissent sur elle par substitution et non par addition. Ses principaux dérivés conservent son degré de saturation relatif. L'on peut donc admettre que l'acétylène HC≡CH qui la constitue, et qui dans une foule de réactions se comporte comme bivalent, par exemple lorsqu'il donne le bibromure Br-CH = CH - Br, prend sous l'influenee de la chaleur la constitution - HC = CH -, et que trois de ces molécules s'unissant bout à bout dans la benzine forment la chaîne fermée

```
┌ C = C - C = C - C = C ┐
│ H   H   H   H   H   H │
└───────────────────────┘
```

:

identique à

```
     HC  =  CH
     /       \
HC = CH — HC = CH
```

ou, comme on représente généralement la benzine :

```
     H   H
     C = C
    /     \
  HC       CH
    \\    //
     C — C
     H   H
```

Cette constitution, admise pour la première fois en 1865 par Kékulé, est venue jeter un jour éclatant sur l'ensemble des considérations relatives aux corps aromatiques. Elle explique : 1° que la benzine se comporte généralement comme un corps saturé ; 2° qu'elle puisse au besoin s'adjoindre 6Cl ou 6H, les doubles liaisons indiquées dans le schéma ci-dessus pouvant s'entr'ouvrir pour donner les composés :

```
     H H  H H                  Cl H  H Cl
      \/   \/                    \/   \/
      C  —  C                    C  —  C
     /       \                  /       \
H>C           C<H    ou   Cl>C           C<Cl
H                H         H                H
     \       /                  \       /
      C  —  C                    C  —  C
     /\    /\                   /\    /\
    H H   H H                  H Cl  Cl H
```

3° cette constitution montre encore que les 6 atomes d'hydrogène de la benzine étant en tout semblables entre eux, chacun dans leur propre chaînon CH et *semblablement placés par rapport aux* 5 *autres membres* CH *de la molécule*, il ne pourra se former par substitution de Cl, OH, $AzO^2$... à l'hydrogène d'un CH qu'un chlorure $C^6H^5Cl$, un phénol $C^6H^5(OH)$, une nitrobenzine $C^6H^5(AzO^2)'$, un pentachlorure $C^6HCl^5$, etc. ; 4° chaque groupe trivalent CH étant identique à tous les autres comme constitution intrinsèque et position relative dans la molécule, tout remplacement de l'un de ces groupes par un composé de même valence tel que Az''' ne pourra donner lieu qu'à un seul et même composé : nouvelle déduction conforme à

l'expérience; 5° au contraire, et c'est une très importante remarque théorique appuyée sur des centaines d'observations confirmatives, toute double substitution de 2Cl, $2AzO^2$, 2OH, $2AzH^2$, etc., à deux atomes H de la chaîne benzénique $C^6H^6$ produira *trois dérivés isomères*, de symétrie moléculaire, et par conséquent de constitution et de propriétés différentes. Ils sont pour les benzines bichlorées, représentés par les trois figures :

```
     CCl              CCl              CCl
   //   \           /    \           /    \
HC        CCl    HC        CH     HC        CH
 |        ||      ||        |      |        ||
HC        CH     HC        CCl    HC        CH
   \\   /           \    //          \\   /
     CH               CH               CCl
```

6° Le schéma hexagonal de la benzine nous explique enfin l'analogie du phénol $C^6H^5(COH)$ et en général des phénols qui tous contiennent un ou plusieurs groupes COH directement uni à deux carbones voisins, comme l'indique

```
   OH
   C
 /  \\
C     C
```

, avec les alcools tertiaires acycliques ou carbinols dans lequel existe ce même groupe COH où C est directement uni non à deux, mais à trois atomes de carbone adjacents.

Nous tirerions d'autres conséquences de cette formule, toutes vérifiées par l'expérience, mais les innombrables preuves expérimentales des conceptions théoriques précédentes suffisent pour que nous acceptions comme établie cette constitution de la benzine. Elle nous aidera singulièrement dans l'exposition des faits [1].

**Usages de la benzine.** — La benzine est employée comme dissolvant dans l'industrie et les laboratoires pour l'extraction des graisses, des

(1) On a fait à la formule de Kékulé (fig. 1), l'objection qu'elle n'était pas symétrique en ce sens que les doubles liaisons des carbones étaient placées deux à droite et une à gauche de l'un quelconque des axes de la figure. On a proposé de la remplacer par l'hexagone de Claus (fig. 2) ou le prisme (fig. 3) équivalent. Nous conserverons le schéma de Kékulé : 1° parce que

```
           C1                   C1                 C5———C3
         //  \                / | \                | \  / |
Fig. 1. C6     C2    Fig. 2. C6-|-C3    Fig. 3.    |  C1  |
        |      ||            |  |  |               |  |   |
        C5     C3            C2-|-C6               C2———C6
         \\  /                \ | /                 \ | /
           C4                   C4                   C4
```

Schéma de Kékulé. — Schéma de Claus. — Prisme.

ceux de Claus et Laderburg, tout en expliquant les propriétés de la benzine, compliquent la représentation des hydrocarbures et dérivés complexes, tels que l'anthracène, le chrysène, les quinoléines, etc.; 2° parce que le schéma de Kékulé répond aux propriétés fondamentales de la benzine, savoir : (*a*) l'équivalence des 6 H et des 6 C chacun de ceux-ci échangeant 3 atomicités avec les atomes de carbone voisins, — (*b*) le dispositif cyclique des trois acétylènes fondamentaux et par conséquent des 3 paires d'atomes H se succédant symétriquement, — (*c*) la prévision de l'existence des trois séries bisubstituées.

huiles, des résines, etc. Elle dissout le caoutchouc, la gutta-percha, les mastics, etc., ainsi qu'une foule de matières colorantes. De là ses nombreuses applications qu'il serait trop long d'indiquer ici avec détail : fabrication des vernis, dégraissages, soudure et fabrication d'objets de caoutchouc et de gutta-percha, lavages des peintures, etc.

Elle répand trop de fumée en brûlant pour qu'on l'utilise directement à l'éclairage ; mais, mélangée à l'alcool, elle donne une belle lumière non fuligineuse. Elle peut aussi servir à *carburer* les gaz combustibles, l'hydrogène par exemple ou le gaz des marais, et à communiquer un bel éclat à leur flamme.

Une grande proportion de la benzine commerciale se transforme en nitro-benzine ou *essence de mirbane* $C^6H^5(AzO^2)$, qui sert à frauder l'essence d'amandes amères qu'elle rappelle par son odeur ; mais le principal emploi de la nitro-benzine est la fabrication de l'aniline, matière première de cette série très importante de ***substances colorantes artificielles dérivées du goudron de houille*** dont nous parlerons plus loin.

La benzine dissout certains alcaloïdes, la quinine à l'exclusion de la cinchonine, par exemple, et permet ainsi de les séparer et de les purifier.

A l'état impur, elle peut servir à fabriquer le noir de fumée.

Elle a été employée avec succès en frictions sur la peau pour combattre les maladies parasitaires. C'est un antiseptique et un désinfectant : aussi l'industrie l'a-t-elle quelquefois appliquée à la conservation des matières fermentescibles telles que les jus sucrés de betterave.

On peut absorber des doses notables de benzine ; elle produit une sorte d'ivresse peu dangereuse, que quelques ouvriers spéciaux aiment à se procurer en la buvant par très petites quantités malgré son goût désagréable et brûlant. Absorbée en inhalations ou par injections intraveineuses, elle excite et modifie beaucoup de sécrétions et occasionne rapidement une anesthésie suivie de crampes violentes. Elle paraît s'éliminer partiellement par les urines à l'état d'acides phénol-sulfoné $C^6H^4OH(SO^3H)$ et benzine-sulfoné $C^6H^5(SO^3H)$.

Le *coaltar* est la partie la plus liquide du goudron qui provient de la distillation des houilles. Il est souvent employé en médecine pour le pansement des plaies ; c'est un énergique désinfectant. Il contient un peu d'acide acétique ; une série d'alcaloïdes, aniline, pyridine, collidine, lépidine, viridine, etc., appartenant surtout aux séries pyridique et quinoléique que nous étudierons plus loin ; des carbures saturés et non saturés de la série grasse, hydrure d'amyle, caproïle, caprile ; il renferme la benzine et ses homologues ; du styrolène, de la naphtaline, du fluorène, chrysène, anthracène, etc., corps bouillant de 140 à 400 degrés ; du phénol, du crésol, etc. Les propriétés antiseptiques du coaltar sont dues à ces hydrocarbures et mieux encore à ces phénols dont il peut contenir

jusqu'à 11 %. On fait avec le coaltar, mêlé de 30 à 40 fois son poids de plâtre, une poudre désinfectante et inoffensive qu'on répand à la surface des plaies, qui sert pour les embaumements, etc... On utilise aussi en médecine le *coaltar* dit *saponiné*, c'est-à-dire tenu en émulsion au moyen de la teinture alcoolique de bois de Panama. On s'en sert à l'intérieur comme succédané de l'eau de goudron.

---

# VINGT-HUITIÈME LEÇON

## PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE LA BENZINE. — ISOMÉRIE DITE *de position* DES DÉRIVÉS AROMATIQUES.

L'on a vu (p. 380), qu'un certain nombre d'hydrocarbures formant une famille de corps homologues, accompagnent la benzine dans les goudrons de houille. L'on a déjà dit qu'on est parvenu à les reproduire artificiellement en substituant par divers procédés les radicaux de la série grasse $CH^3$, $C^2H^5$, etc., à un ou plusieurs des 6 atomes d'hydrogène du terme le plus simple, la benzine : nous savons que le toluène est de la *méthylbenzine* $C^6H^5(CH^3)$. De même le *xylène* est de la *diméthylbenzine* $C^6H^4(CH^3)^2$. On peut obtenir en effet ce xylène en chauffant le toluène bromé avec l'iodure de méthyle et le sodium, suivant la réaction qui permet de faire la synthèse du toluène en partant de la benzine (V. p. 381) :

$$\underset{\text{Toluène bromé.}}{C^6H^4Br(CH^3)} + CH^3I + 2Na = NaBr + NaI + \underset{\text{Xylène.}}{C^6H^4(CH^3)^2}$$

Par une série de semblables réactions, aussi bien que par l'étude et la séparation méthodique des produits pyrogénés de la houille, on est arrivé à séparer un certain nombre d'hydrogènes carbonés homologues de la benzine. Ils constituent une famille très naturelle dont les termes les plus importants sont réunis dans le tableau suivant qui donne, en même temps que leur formule, leur constitution dont nous n'avons pas à nous préoccuper pour l'instant, ainsi que leurs points d'ébullition et de fusion :

*Tableau des principaux homologues de la benzine :* $C^nH^{2n-6}$.

| NOMS : | CONSTITUTION : | Bout à : | Fond à : |
|---|---|---|---|
| *Benzine*. . . . . . . . . | $C^6H^6$ | 80°,45 | 4°,5 |
| *Toluène* ou *méthylbenzine* . | $C^7H^8$ ou $C^6H^5-CH^3$ | 111° | » |

| NOMS : | FORMULE ET CONSTITUTION : | Bout à : | Fond à : |
|---|---|---|---|
| *Éthylbenzine*. . . . . . . | $C^8H^{10}$ ou $C^6H^5-C^2H^5$ | 135° | » |
| *Propylbenzine* . . . . . . | $C^9H^{12}$ ou $C^6H^5-C^3H^7$ | 157° | » |
| *Isopropylbenzine* ou *cumène de l'acide cuminique*. . | $C^9H^{12}$ ou $C^6H^5-CH\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}$ | 152° | » |
| *Amylbenzine*. . . . . . . | $C^{11}H^{16}$ ou $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}$ | 193° | » |
| *Xylènes* ou *diméthylbenzines ortho, méta, para* [1] . . | $C^8H^{10}$ ou $C^6H^4(CH^3)^2$ | (o) 142°<br>(m) 139°,8<br>(p) 136° | »<br>»<br>15° |
| *Méthylpropylbenzine* ou *cymène de l'ess^ce^ de cumin*. | $C^{10}H^{14}$ ou $C^6H^4(CH^3)_1(C^3H^7)_4$ | 175° | » |
| *Méthylisopropylbenzine* ou *cymène du camphre*. . . | $C^{10}H^{14}$ ou $C^6H^4(CH^3)_1(C^3H^7)_4$ | 176° | » |
| *Diméthylbenzine*.. . . . . | $C^{10}H^{14}$ ou $C^6H^4(C^2H^5)^2_{1.4}$ | 179° | » |
| *Mésitylène* ou *triméthylbenzine symétrique*. . . . . | $C^9H^{12}$ ou $C^6H^3(CH^3)^3_{1.3.5}$ | 163° | » |
| *Pseudocumène* ou *triméthylbenzine non symétrique*.. | $C^9H^{12}$ ou $C^6H^3(CH^3)^3_{1.3.4}$ | 169° | » |
| *Tétraméthylbenzine* ou *durol*. | $C^{10}H^{14}$ ou $C^6H^2(CH^3)^4_{1.3.4.5}$ | 196° | 80° |
| *Diméthylpropylbenzine* ou *laurène*. . . . . . . . | $C^{11}H^{16}$ ou $C^6H^3(CH^3)^2(C^3H^7)$ | 188° | » |
| *Pentaméthylbenzine*. . . . | $C^{11}H^{16}$ ou $C^6H(CH^3)^5$ | 215° | 13° |
| *Hexaméthylbenzine* . . . . | $C^{12}H^{18}$ ou $C^6(CH^3)^6$ | 258° | 156° |

Nous allons étudier les homologues de la benzine les plus importants.

## TOLUÈNE

$C^7H^8$

Le toluène fut découvert en 1838 par Pelletier et Walter dans les produits provenant de la distillation des résines. Il fut retiré peu après du goudron de houille par Mansfield et de celui de bois par Cahours. H. S^te^-Cl. Deville le transforma en acide benzoïque et Cannizarro en alcool benzylique. En 1864, Fittig et Tollens l'obtinrent synthétiquement, comme nous l'avons dit, en partant de la benzine. Cette synthèse a définitivement établi sa constitution.

Le toluène se produit encore, par un mécanisme qui rappelle l'action du sodium sur un mélange de benzine chlorée et d'iodure de méthyle, lorsqu'on dirige un courant de chlorure de méthyle dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium (*Friedel et Crafts*).

$$C^6H^6 + CH^3Cl = HCl + C^6H^5(CH^3)$$

[1] Ces trois préfixes *ortho*, *méta*, *para*, aussi bien que les lettres (*o*) (*m*) (*p*), indiquent que l'hydrocarbure dont on parle appartient à l'une des trois séries *ortho*, *méta* ou *para*, dont on parlera bientôt. On exprime aussi l'orthoxylène par la formule $C^6H^4(CH^3)^2_{1.2}$ le métaxylène par $C^6H^4(CH^3)^2_{1.3}$, et le para par $C^8H^4(CH^4)^2_{1.4}$. On donnera l'explication de ces termes et de ces notations.

Il se forme dans la distillation d'un mélange de benzoate et d'acétate alcalins (*Berthelot*).

Il peut résulter enfin de la réduction de l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ ou de l'essence d'amande amère $C^7H^6O$ par l'acide iodhydrique.

**Propriétés.** — C'est un liquide odorant, réfringent, mobile, très analogue à la benzine. Sa densité est, à 15°, de 0,870. Il bout à 110°,5. Il est à peu près insoluble dans l'eau.

Au rouge le toluène donne, en perdant de l'hydrogène, du *ditolyle* $(CH^3)C^6H^4\text{-}C^6H^4(CH^3)$ ; de l'*anthracène* $C^{14}H^{10}$ (ou $2C^7H^8 - 3H^2$); de la *naphtaline* $C^{10}H^8$; du *phénanthrène* $C^{14}H^{10}$, etc.

Il n'est pas attaqué par les métaux alcalins, même à chaud.

L'hydrogène naissant, que fournit l'acide iodhydrique en excès lorsqu'on le chauffe à 270°, transforme le toluène en hexahydrotoluène $C^7H^{14}$ corps très stable, puis en hydrure d'heptyle $C^7H^{16}$. L'iodure de phosphonium donne péniblement du dihydrotoluène $C^7H^{10}$ (*Baeyer*).

Les agents oxydants transforment le toluène en acide benzoïque $C^7H^5(CO^2H)$ :

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^7H^5(CH^3)} + 3O = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^5(CO^2H)} + H^2O$$

Un mélange d'air et de toluène dirigé sur une spirale de platine portée au rouge donne de l'acide benzoïque et de l'essence d'amande amère :

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5\text{-}CH^3} + 2O = \underset{\text{Essence d'amande amère.}}{C^6H^5\text{-}COH} + H^2O$$

Faisons agir sur le toluène un courant continu de chlore ou de brome. Au soleil il se fera un hexachlorure de toluène bichloré $C^7H^6Cl^2[Cl^6]$; mais à la lumière diffuse, la substitution du métalloïde à l'hydrogène se produira seule, et, chose remarquable, *elle se fera toujours, à froid, dans le noyau benzénique*. Cette même substitution d'un ou plusieurs atomes Cl à un ou plusieurs atomes H *du noyau benzénique* aura encore lieu, à chaud comme à froid, en présence d'un peu d'iode :

$$C^6H^5\text{-}CH^3 + Cl^2 = C^6H^4Cl\text{-}CH^3 + HCl$$

Le toluène chloré à froid $C^6H^4Cl\text{-}CH^3$, bouillant vers 160°, aussi bien que le toluène bichloré $C^6H^3Cl^2\text{-}CH^3$, sont des corps très stables, indécomposables par les alcalis, analogues par leur constitution et leurs propriétés à la benzine chlorée $C^6H^5Cl$ ou bichlorée $C^6H^4Cl^2$.

Mais que le chlore agisse, au contraire, sur le toluène à la température de l'ébullition (fig. 108), son action se portant dans ces conditions sur le chaînon méthylique, il en résultera le chlorure $C^6H^5\text{-}CH^2Cl$ bouillant à 176°, composé fort différent par toutes ses propriétés du toluène chloré à froid $C^6H^4Cl\text{-}CH^3$. En effet, le toluène chloré à chaud se comporte

comme un véritable éther chlorhydrique de la série grasse, comme un chlorure de méthyl-phényle $CH^2(C^6H^5)Cl$. Une solution alcoolique d'acétate de potasse donne avec lui par double décomposition un éther acétique :

$$\underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{C^6H^5{-}CH^2Cl} + C^2H^3O \cdot OK = KCl + \underset{\text{Acétate de benzyle.}}{C^6H^5{-}CH^2 \cdot O \cdot C^2H^3O}$$

et cet éther fournit, lorsqu'on le chauffe avec la potasse et l'eau, l'alcool benzylique correspondant :

$$\underset{\text{Acétate de benzyle.}}{C^6H^5{-}CH^2 \cdot O \cdot C^2H^3O} + KHO = \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^6H^5{-}CH^2 \cdot OH} + \underset{\text{Acétate de K.}}{K \cdot O \cdot C^2H^3O}$$

Cet alcool $C^6H^5\text{-}CH^2(OH)$, analogue à l'alcool ordinaire $CH^3 \cdot CH^2(OH)$, donne en s'oxydant un aldéhyde et un acide et reproduit par HCl le chlorure de benzyle $C^6H^5\text{-}CH^2Cl$ ou *toluène chloré* d'où l'on est parti.

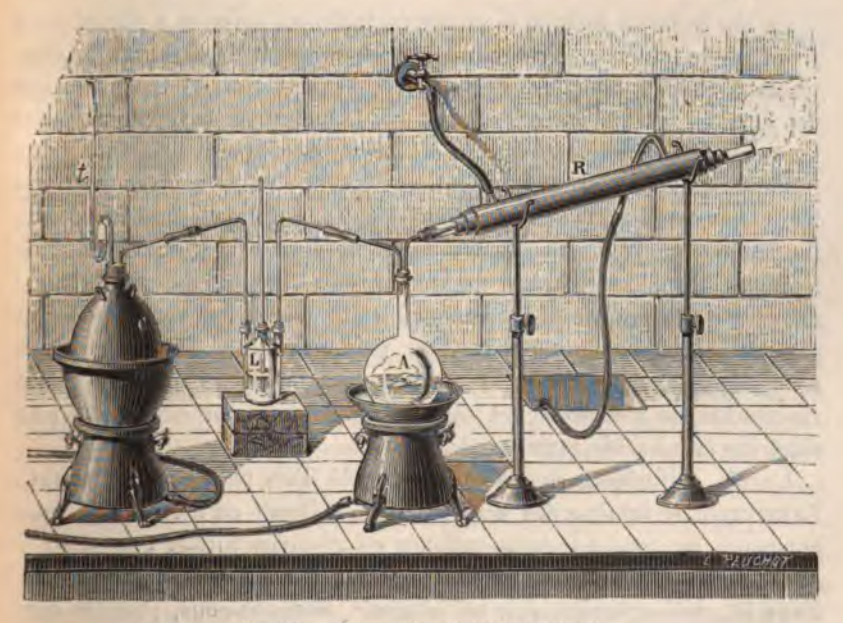



Fig. 108. — Chloruration du toluène à chaud.

C. Bonbonne à produire le chlore. — L. Laveur à acide sulfurique. — A. Ballon où bout le toluène. R. Réfrigérant descendant pour condenser les vapeurs qui refluent en A.

Ces remarquables propriétés du toluène *chloré à chaud* ont fait admettre que dans ce cas le chlore se substitue à l'hydrogène du chaînon latéral acyclique qui confère à cette partie de la molécule le rôle d'hydrocarbure gras, et non plus, comme il arrive à froid, dans le chaînon benzique $C^6H^5$.

L'on peut en présence du bromure d'aluminium remplacer successivement à froid les 5H du radical $C^6H^5$ du toluène chloré à chaud par 5Br et

obtenir ainsi $C^6Br^5$-$CH^2Cl$, corps où le brome reste inaccessible à l'action des alcalis. Au contraire, le chlore en agissant sur le chlorure $C^6H^5$-$CH^2Cl$ en vapeur donne le trichlorure de benzylidène ou phénylchloroforme $C^6H^5$-$CCl^3$ qui, par les alcalis, se change facilement en acide benzoïque :

$$C^6H^5-CCl^3 + 4KHO = C^6H^5-CO^2K + 3KCl + 2H^2O$$

De même, le toluène bichloré est en grande partie formé du corps inattaquable aux bases $C^6H^3Cl^2$-$CH^3$, s'il est préparé à froid. S'il est préparé à chaud, il est au contraire principalement composé de l'isomère $C^6H^5$-$CHCl^2$, qui, bouilli avec de l'oxyde de mercure ou de plomb, donne de l'essence d'amande amère :

$$\underset{\text{Bichlorure de benzylidène.}}{C^6H^5-CHCl^2} + HgO = HgCl^2 + \underset{\text{Essence d'amande amère.}}{C^6H^5-CHO}$$

Ce qui se passe lorsque le chlore ou le brome agissent *à chaud* ou *à froid* sur le toluène, se reproduit sur les autres hydrocarbures aromatiques à chaînes latérales acycliques. L'on peut ainsi résumer l'action des haloïdes sur ces corps : suivant que le chlore ou le brome agissent sur ces hydrocarbures *à froid* ou *à chaud*, ils donnent naissance à des produits qui ont subi la substitution dans la chaîne benzénique dans le premier cas, dans le ou les chaînons latéraux acycliques dans le second. Du premier mode de substitution résultent des corps très stables analogues aux benzines chlorées; du second, de véritables éthers correspondant par leurs propriétés fondamentales aux éthers haloïdes de la série grasse : par leur facile saponification, ils donnent, en effet, naissance à un véritable alcool, l'*alcool benzylique* dans le cas du toluène, alcool susceptible de s'éthérifier et souvent de donner, par oxydation, une aldéhyde et un acide correspondants.

L'acide sulfurique, surtout s'il est mêlé d'un peu d'acide fumant, forme avec le toluène des acides toluéno-sulfonés ou *crésylsulfureux* analogues aux acides benzino-sulfonés ou phénylsulfureux dont il a été question p. 387. *Ces substitutions de* $nSO^3H$ à $nH$ *ont toujours lieu dans la chaîne benzénique ou centrale*. Bornons-nous, pour le moment, à ne considérer ici que le plus simple de ces dérivés acides, l'acide toluéno-monosulfoné : l'on a fait l'importante remarque que lorsque l'acide sulfurique agit sur le toluène, il se produit toujours trois acides sulfonés isomères correspondant à la formule de constitution $C^6H^4(SO^3H)(CH^3)$. On est convenu de distinguer ces trois isomères par les noms d'*acides ortho, méta et paratoluénosulfonés*. Nous dirons tout à l'heure quelle est la raison d'être de ces dénominations et la nature de cette isomérie. Les deux acides *ortho* et *para*, le dernier surtout, sont les plus abondants. On les purifie en traitant par de la chaux le produit brut

résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le toluène comme on l'a indiqué pour la préparation de l'acide *benzino-sulfoné*. Chacun de ces trois acides fondu avec de la potasse donne un phénol ou *crésylol* spécial $C^6H^4(OH)\text{-}CH^3$.

L'acide nitrique se comporte avec le toluène comme avec la benzine; il se fait des toluènes mono- et binitrés. Mais encore ici apparaissent trois toluènes mononitrés isomériques $C^6H^4(AzO^2)\text{-}CH^3$, qui par les réducteurs donnent trois toluidines isomères $C^6H^4(AzH^2)\text{-}CH^3$. Le *paranitrotoluène*, fusible à + 54° et bouillant à 238°, et la *paratoluidine* qui en dérive par réduction, sont plus abondants que les *ortho* et *méta* nitro-toluènes et ortho et métatoluidines correspondants.

### *Isomérie dite* DE POSITION *des dérivés de la série aromatique.*

Avant d'étudier les autres homologues de la benzine et leurs nombreux dérivés, il est bon d'expliquer ici comment naissent les *trois* isomères *ortho*, *méta*, *para* que nous rencontrons dès que nous faisons subir au toluène des réactions substitutives quelconques. Nous avons fait remarquer, en effet, que tandis qu'il ne se forme qu'un seul produit, sans isomères possibles dans la benzine qui ne subit qu'une seule substitution (il n'existe qu'une benzine chlorée $C^6H^5Cl$, un toluène $C^6H^5(CH^3)$, un phénol $C^6H^5(OH)$, un acide benzino-sulfoné $C^6H^5(SO^3H)$,) au contraire, dès qu'il se fait dans le noyau benzénique $C^6H^6$, deux ou plusieurs substitutions d'un radical monovalent à deux ou plusieurs atomes H, il apparaît aussitôt des isomères multiples [1]. L'expérience montre qu'ils sont toujours au nombre de trois dès qu'il y a double substitution : ainsi l'on connaît trois diméthylbenzines, $C^6H^4(CH^3)^2$, trois dichlorobenzines $C^6H^4Cl^2$, trois acides benzino-dicarboxyliques $C^6H^4{=}(CO^2H)^2$, trois dinitrobenzines $C^6H^4(AzO^2)^2$, trois chlorométhylbenzines $C^6H^4Cl\text{-}(CH^3)$, trois nitrométhylbenzines ou nitrotoluènes $C^6H^4(AzO^2)\text{-}(CH^3)$, trois chloroamido-benzines $C^6H^4Cl\text{-}(AzH^2)$, etc.

Il est facile de montrer que cette importante propriété de ne donner qu'un isomère monosubstitué et trois bisubstitués est pour ainsi dire inscrite en principe dans le schéma de la benzine plus haut adopté. Supposons numérotés 1, 2, 3, 4, 5, 6 chacun des 6 atomes de carbone

(1) Il faut dire ici que suivant Fittica (*Deutsch. Chem. Gesel.* t. XIX, p. 2632, et *Bull. oc. ch.*, t. XLVII, p. 323), il existerait deux monobromobenzines : l'une, l'ordinaire, bouillant à 154°, l'autre, qu'il a découverte, bouillant à 62°. La théorie que nous allons exposer prévoit trois monobromophénols ; or il y aurait 4 et non 3 monobromophénols suivant le même auteur. Jungfleisch a décrit deux benzines pentachlorées alors que le schéma de la benzine n'en admet qu'une. J'ai reconnu moi-même qu'il existait 3 phloroglucines isomères qui avec le pyrogallol font 4 dérivés trisubstitués de la benzine $C^6H^3(OH)^3$ au lieu de trois; on connaît enfin 4 acides phtaliques $C^6H^4(CO^2H)^2$. Ces faits, dont quelques-uns ont été contestés, n'empêchent point la théorie d'être si générale qu'on peut la considérer comme à peu près absolue.

qui composent cet hydrocarbure, le point de départ 1 étant du reste quelconque, et substituons à l'un des six H liés à ces carbones, au numéro 1 par exemple, un radical monovalent tel que le méthyle $CH^3$ ou le chlore Cl: nous aurons les schémas suivants :

```
             CH³                         Cl
              C                          C
           // 1 \                     // 1 \
         HC 6    2 CH               HC 6    2 CH
(Fig. 109).  |      ||       et       |      ||       (Fig. 110).
         HC 5    3 CH               HC 5    3 CH
           \\ 4 /                     \\ 4 /
             CH                         CH
```

Or, comme nous l'avons dit plus haut, les six sommets CH de l'hexagène benzénique étant identiques entre eux, si nous faisons passer les radicaux $CH^3$ ou Cl de la position 1 à la position 2, 3, 4, 5 ou 6, nous aurons toujours la même benzine méthylée ou chlorée. Il suffirait pour passer du schéma de la benzine chlorée en position 4 (fig. 111) à celui de la benzine chlorée en 1 (fig. 110), d'imprimer à la figure 111 une révolution de 180 degrés, et pour passer de la benzine chlorée en 6 (fig. 112)

```
              CH                         CH
           // 1 \                     // 1 \
         HC 6    2 CH              ClC 6    2 CH
(Fig. 111).  |      ||       ou       |      ||       (Fig. 112).
         HC 5    3 CH               HC 5    3 CH
           \\ 4 /                     \\ 4 /
             CCl                        CH
```

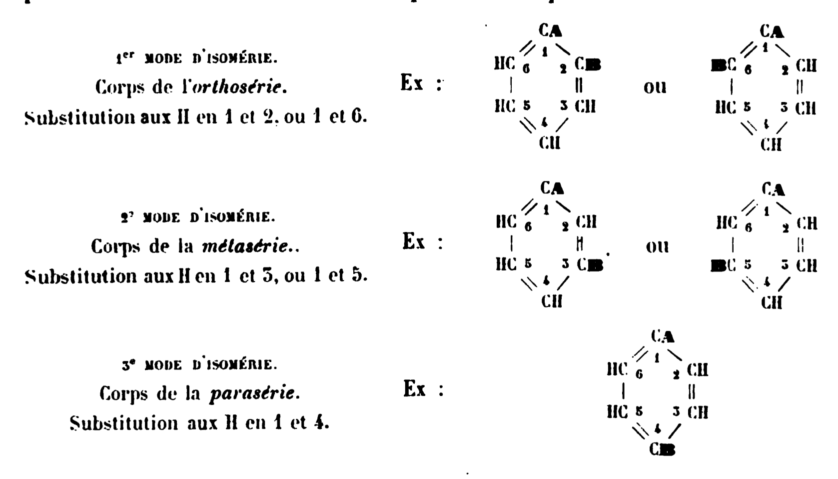
à la même benzine chlorée en 1 (fig. 110), de faire tourner la figure 112. de 60° autour de son centre. Ces rotations idéales de la molécule n'étant en rien aptes à modifier ses propriétés, chacun des 6 atomes d'hydrogène de la benzine étant identiques aux autres comme ayant mêmes rapports avec l'atome de carbone auquel il est directement lié, et chacun des 6 atomes de carbone ayant même position relative et mêmes échanges de liaisons atomiques avec le reste de la molécule, il s'ensuit que de la substitution d'un radical monovalent à l'un quelconque de ces 6 atomes d'hydrogène il ne pourra résulter qu'un même dérivé substitué.

Supposons au contraire que dans l'hexagone benzénique on substitue à la fois à 2H deux radicaux monovalents identiques A' et A' ou dissemblables A' et B'. Si nous plaçons l'un d'eux A, au sommet 1, nous pourrons donner à l'autre A ou B les cinq positions ci-dessous indiquées :

```
    CA              CA              CA              CA              CA
  // 1 \          // 1 \          // 1 \          // 1 \          // 1 \
HC 6   2 CB     HC 6   2 CH     HC 6   2 CH     HC 6   2 CH     BC 6   2 CH
 |       ||      |       ||      |       ||      |       ||      |       ||
HC 5   3 CH     HC 5   3 CB     HC 5   3 CH     BC 5   3 CH     HC 5   3 CH
  \\ 4 /          \\ 4 /          \\ 4 /          \\ 4 /          \\ 4 /
    CH              CH              CB              CH              CH
  Fig. 1.         Fig. 2.         Fig. 3.         Fig. 4.         Fig. 5.
```

L'identité des six sommets de l'hexagone étant admise, et confirmée par le fait de l'unicité des dérivés monosubstitués, il est évident que le corps représenté par la figure 1 se confond avec celui que représente la figure 5; la molécule est, en effet, semblablement construite dans les deux cas, vis-à-vis de **A**; les 5CH et le C**B** viennent se placer symétriquement ou semblablement par rapport à lui. Pour la même raison, le corps représenté par la figure 2 se confond avec celui que représente la figure 4. Quant aux schémas 1, 2 et 3, ils ne sauraient se confondre entre eux, car suivant que le radical **B** est par rapport à **A**, qui occupe la place 1, à l'une des trois places, 2 ou 6, ou bien 3 ou 5, ou enfin, à la place 4, la structure de la molécule, c'est-à-dire la position relative de ses divers membres C**A**, C**B** et CH, la stabilité des deux radicaux **A** et **B** substitués dans cette molécule, stabilité qui est fonction des rapports de position de **A** et **B** avec chacune des autres parties de l'édifice atomique. et par conséquent, enfin, la plupart des propriétés de la molécule résultante seront complètement modifiées.

La théorie indique donc, et l'expérience confirme, que lorsque la benzine $C^6H^6$ subit deux substitutions portant sur deux de ses atomes d'hydrogène, par deux radicaux identiques ou dissemblables, cette double substitution pouvant se faire suivant trois positions relatives différentes dans la molécule, devra donner lieu à trois corps bisubstitués isomères. Les noms et le numérotage de chacune des trois séries d'isomères qui prennent ainsi naissance sont indiqués dans le petit tableau suivant :




**Règles pour classer les corps bisubstitués dans l'une des trois séries ortho-, méta-, para-.** — On connaît trois acides *benzino-dicarboxyliques* ou acides *phtaliques* $C^6H^4(CO^2H)^2$. Par des considérations un peu délicates, on a démontré que l'*acide phtalique ordinaire*, celui qui

[illegible] deux carboxyles [illegible] [illegible] voisins : on est [illegible] de la [illegible]

[illegible] [illegible] formation de l'[illegible] [illegible] C'est [illegible]

[illegible] deux carboxyles [illegible] séparés par un seul [illegible]

[illegible] formation de [illegible]

[illegible]

[illegible]

Kœrner a proposé d'indiquer par ces mêmes préfixes *ortho*, *méta*, *para*, appliqués à distinguer les trois acides phtaliques ainsi définis, chacune des trois séries de corps isomères provenant d'une double substitution dans le noyau benzique, aux places 1.2. ou 1.6; 1.3 ou 1.5 et 1.4, correspondant à la position des deux carboxyles des trois acides phtaliques. Cette convention a été généralement adoptée. Pour indiquer dans la formule le mode d'isomérie des divers corps, on inscrit à côté du symbole des radicaux substitués, les chiffres qui marquent leur position dans le noyau benzénique. Ainsi l'on écrira :

L'*orthoxylène*. . . . . . . . . . . $C^6H^4(CH^3)^2_{1.2}$

Le *paraxylène* . . . . . . . . . . . $C^6H^4(CH^3)^2_{1.4}$

L'*acide métaphtalique*. . . . . . . . $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.3}$

Le *métadichlorotoluène*. . . . . . . $C^6H^6Cl^2_{1.3}$

Nous verrons, dans la leçon prochaine, que l'on peut toujours passer par oxydation d'un hydrocarbure quelconque à deux chaînes latérales, tel que serait la diméthylbenzine $C^6H^4(CH^3)^2$ ou l'éthylpropylbenzine $C^6H^4(C^2H^5)C^3H^7$), à l'un des trois acides phtaliques ci-dessus. Suivant donc que l'acide produit jouira des propriétés connues de l'acide *ortho-*, *méta- ou paraphtalique*, on en conclura que le composé dont il dérive par oxydation régulière appartenait à la série ortho, méta ou para; en un mot, que les deux radicaux substitués primitifs occupaient les places 1.2; 1.3 ou 1.4 qu'occupent les carboxyles dans chacun des acides phtaliques qui en dérivent. Si le produit de substitution est bichloré ou bibromé, on pourra, substituer au chlore ou au brome, par les méthodes ordinaires, des radicaux tels que le méthyle ou l'éthyle, puis oxyder le corps ainsi produit et déterminer si l'acide qui résulte de cette oxydation est *ortho*, *méta* ou *para*. L'on pourra comparer enfin les propriétés physiques, et en particulier les points de fusion et d'ébullition, aux propriétés connues de dérivés semblables déjà régulièrement classés dans l'une des trois séries, et par l'identité de ces propriétés, reconnaître la série à laquelle appartient le corps à classer.

Tels sont les principes et procédés de classification proposés par Graebe et V. Meyer. Ils permettent de déterminer dans presque tous les cas si un dérivé appartient à l'une ou à l'autre des trois séries *ortho*, *méta* ou *para*.

Il existe une méthode plus rapide, mais moins sûre, de classer dans l'une des trois séries ci-dessus les corps que l'on étudie. Elle est fondée sur les différences des propriétés physiques et chimiques qu'on a peu à peu remarquées entre les composés appartenant à chacune des trois séries. Je vais les résumer en quelques mots. On a observé que :

1° Les points de fusion des dérivés de l'*orthosérie* sont plus bas que ceux des isomères appartenant aux autres séries : ceux de la *parasérie* sont les plus hauts, ceux de la *métasérie* sont intermédiaires.

2° Les dérivés méta et para ont approximativement le même point d'ébullition ; les dérivés ortho bouillent tantôt plus haut, tantôt plus bas.

3° Les benzines dichlorées, chlorobromées, chloronitrées, bromonitrées, et quelquefois iodées, d'une même série, présentent les plus grandes analogies de propriétés physiques, et sont généralement isomorphes.

4° Les composés chloronitrés, iodonitrés, nitro-oxhydrilés de l'orthosérie sont en général plus foncés en couleur que ceux des deux autres.

Ces diverses remarques sont précieuses lorsqu'il s'agit de reconnaître et séparer par cristallisation ces divers isomères.

5° Ainsi que Baeyer l'a établi, lorsqu'on soumet à des actions déshydratantes les corps appartenant à l'orthosérie, il peut souvent se faire des *anhydrides internes*, c'est-à-dire des dérivés avec perte de $H^2O$ empruntée à une seule molécule. Ces anhydrides se produisent aux dépens des chaînes latérales. Ainsi l'on aura :

$$C^6H^4 \langle {CO^2H_1 \atop CO^2H_2} = H^2O + C^6H^4 \langle {CO \atop CO} \rangle O$$

Acide orthophtalique. Anhydride orthophtalique.

Cette réaction, qui ne se passe jamais avec les composés *méta* et *para*, n'est pas constante, même pour les corps de la série ortho.

6° Le permanganate de potassium en solution, ou l'acide nitrique, oxydent régulièrement les dérivés orthosubstitués à chaînes hydrocarburées et les convertissent en acides correspondants ; mais généralement les *méta-* et *para* dérivés sont attaqués plus facilement que les *ortho*-dérivés par les agents d'oxydation.

7° M. Ladenburg a remarqué que la réaction des aldéhydes sur les diamines de l'orthosérie, ou sur leurs chlorhydrates, fournit des bases stables, les *aldéhydines*, tandis que les *méta-* et *paradiamines* n'engendrent pas ces corps, ou ne donnent que des combinaisons non basiques qui se dédoublent avec la plus grande facilité.

8° S'il s'agit de diphénols tels que $C^6H^4(OH)^2$, on peut juger s'ils appartiennent à la série *para* au moyen du perchlorure de fer étendu. Avec les *ortho* et *méta-diphénols* en solution neutre on obtient une coloration violette, bleue ou verte ; avec les *paradiphénols* et avec eux seuls, il se fait des quinones, qui sont incolores en solution étendue.

**Règles pour prévoir la formation des ortho-, méta- ou paradérivés.** — Les considérations et observations qui précèdent permettent de classer

les corps aromatiques bisubstitués dans l'une ou l'autre des trois séries ortho, méta ou para. Il est de plus des règles, fondées sur un grand nombre d'observations empiriques, qui permettent de prévoir et d'obtenir à volonté les *ortho-*, *méta-* ou *paradérivés*.

En général, dans toute réaction les trois isomères se forment à la fois, mais généralement un ou deux d'entre eux prédominent.

Si le chlore, le brome, l'iode, l'acide nitrique ou sulfurique, en un mot les radicaux négatifs, agissent sur une benzine déjà modifiée par introduction préalable d'un radical qui a imprimé à la molécule une fonction basique, neutre ou très faiblement acide (*toluène*, *aniline*, *acétanilide*, *phénol*, *iodobenzine* et même *chlorobenzine* et *acide toluique*, etc., le dérivé *para* (1.4) prédomine dans les produits chlorés, bromés ou nitrés de la réaction : le dérivé *ortho* (1.2) est en petite proportion et le dérivé *méta* (1.3) en quantité très faible.

Si les mêmes corps réagissent sur des benzines qui ont déjà subi la substitution d'un radical fortement électro-négatif ayant transmis au dérivé résultant de cette substitution des fonctions franchement acides, le produit *méta* (1.3) de la nouvelle réaction substitutive sera le plus abondant et les produits *ortho* et *para* ne l'accompagneront qu'en faible proportion. C'est ce qui arrive pour les substitutions de Cl, Br, $AzO^2$, dans l'acide benzoïque, la nitrobenzine, l'acide benzino-sulfonique, etc.

Parmi les composés aromatiques que fournit la nature on trouve les types *ortho* (1.2) ou *para* (1.4) et, comme nous le verrons, les dérivés substitués en 1.2.4 et en 1.2.4.6, lorsqu'il y a trois ou quatre chaînons greffés simultanément sur le noyau aromatique ; mais les dérivés *méta* 1.3 et les corps 1.3.5 ne se rencontrent pas dans les substances végétales.

*Isoméries des produits de triples, quadruples, etc. substitutions.*

Lorsqu'on substitue non plus deux, mais trois radicaux semblables ou différents dans le noyau benzénique, de nombreux isomères prennent naissance, mais la détermination de leur nombre et celle de la place que chacun de ces radicaux occupe dans la molécule deviennent plus délicates.

Essayons d'établir le chiffre théorique d'isomères qui se produit dans le cas d'une triple substitution[1]. Admettons d'abord qu'*un même radical* **A** se substitue trois fois dans toutes les positions possibles de la chaîne benzénique.

Pour plus de simplicité dans notre texte, représentons la benzine par

[1] Ce chiffre théorique qui va découler des remarques ci-dessous a été souvent atteint, et jamais dépassé. Telle est la sanction expérimentale qui donne tout leur intérêt aux considérations qui vont suivre.

une chaîne longue que nous réunirons par la pensée bout à bout, et où nous n'inscrirons que les hydrogènes H des six CH benzéniques, les six C constants étant omis ; en un mot, écrivons la benzine :

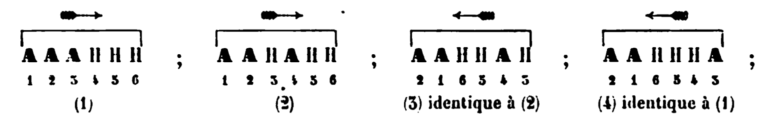
$$\overline{H = H - H = H - H = H}_{\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6} \quad \text{au lieu de} \quad \begin{array}{c} HC \\ HC_6 \quad _2CH \\ HC_5 \quad _3CH \\ CH_4 \end{array}$$

Pour bien comprendre le symbolisme qui suit, remarquons que l'hexagone benzénique doit être conçu comme suspendu dans l'espace, qu'il n'a ni endroit ni envers, et que si, partant de l'un de ses sommets, nous le parcourons dans le sens de la marche des aiguilles d'une montre, passant successivement de 1 à 2, 3, 4, etc. quand nous le voyons posé sur le papier, si nous le regardions, au contraire, par l'envers de ce papier, nous passerions, en suivant le sens de la marche des mêmes aiguilles, par les positions 1.6, 5, 4, 3, etc. Les composés de double substitution 1.2 et 1.6 ou 1.3 et 1.5 sont donc bien identiques, comme on l'a déjà dit, car les radicaux substitués sont séparés, dans le premier cas, par un seul chaînon CH, dans l'autre par deux CH successifs, le reste de la molécule étant constant. Le sens du parcours de l'hexagone est donc indifférent, il ne dépend que de la position de l'observateur, et l'isomérie résulte seulement de la loi de succession des anneaux diversement constitués qu'on rencontre dans ce parcours. *Les molécules dans lesquelles se reproduisent les mêmes successions des mêmes radicaux, quel que soit le point de départ, tous les sommets de l'hexagone étant identiques, sont elles-mêmes identiques.*

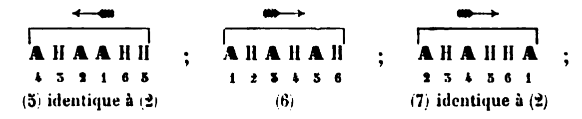
Dans la chaîne cyclique symbolisée par $\overline{H = H - H = H - H = H}_{\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6}$, plaçons les trois radicaux **A** dans toutes les positions possibles à la place de 6H. Pour y arriver, substituons d'abord 2**A** à 2H : 1° dans la position *ortho* ou en 1 et 2 ; 2° dans la position *méta* ou en 1 et 3 ; et 3° dans la position *para* ou en 1 et 4, puis, dans chacun des trois isomères bisubstitués ainsi produits, faisons circuler le troisième radical **A** de façon à ce qu'il occupe successivement toutes les positions possibles par rapport aux deux autres [1]. Nous aurons les combinaisons suivantes :

[1] Pour la facile intelligence de notre texte, disons que dans les combinaisons de lettres qui vont suivre, nous numéroterons 1 la lettre par laquelle il convient de commencer la lecture de 1 à 2, 3, 4, 5, 6 d'où nous revenons à 1, 2, etc. Le sens de la flèche indique le sens dans lequel doit se faire cette lecture en commençant par la lettre numérotée 1 pour arriver à la comparaison facile des divers corps au point de vue de leur isomérie ; mais l'on a vu plus haut que le sens du parcours et le point de départ sont indifférents. L'identité des corps résulte de l'identité des combinaisons de lettres rencontrées.

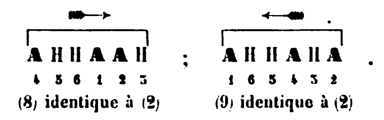
Pour la position **AA** ou *ortho* :




Pour la position **AHA** ou *méta* :



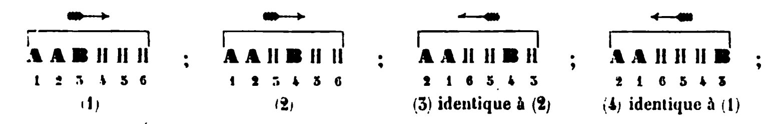

Pour la position **AHHA** ou *para* :



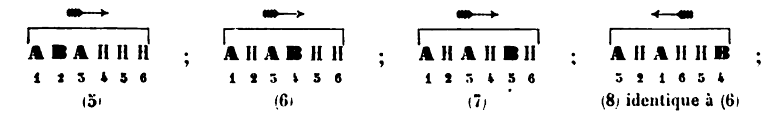

Ainsi la substitution des trois radicaux identiques **A** dans le noyau benzénique ne peut donner lieu qu'aux trois isoméries (1), (2) et (6).

Soit maintenant le cas de la substitution de deux radicaux *identiques* **AA** et d'un *dissemblable* **B**. On aura, en plaçant **AA** en positions successives *ortho*, *méta*, *para* et faisant circuler **B** à toutes les autres places :

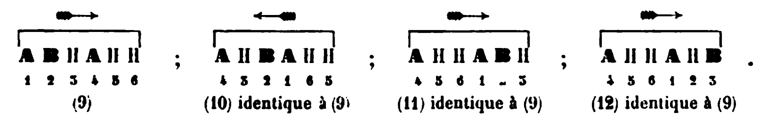
Pour la position **AA** ou *ortho* :




Pour la position **AHA** ou *méta* :




Pour la position **AHHA** ou *para* :




Les combinaisons de deux radicaux identiques et d'un troisième non identique fourniront donc les six isomères : (1) ; (2) ; (5) ; (6) ; (7) et (9).

Si les trois corps substitués sont différents **A**, **B** et **C**, il y aura en tout dix isoméries, comme l'indique le tableau suivant :

Pour la position **AB** ou *ortho* :

| | | | |
|---|---|---|---|
| →<br>A B C H H H<br>1 2 3 4 5 6<br>(1) | →<br>A B H C H H<br>1 2 3 4 5 6<br>(2) | →<br>A B H H C H<br>1 2 3 4 5 6<br>(3) | →<br>A B H H H C<br>1 2 3 4 5 6<br>(4) |

Pour la position **AHB** ou *méta* :

| | | | |
|---|---|---|---|
| →<br>A C B H H H<br>1 2 3 4 5 6<br>(5) | →<br>A H B C H H<br>1 2 3 4 5 6<br>(6) | →<br>A H B H C H<br>1 2 3 4 5 6<br>(7) | →<br>A H B H H C<br>1 2 3 4 5 6<br>(8) |

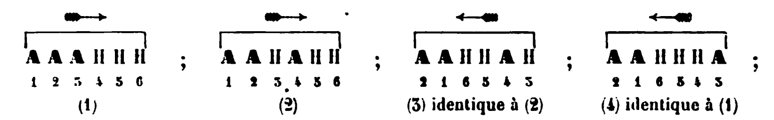
Pour la position **AHHB** ou *para* :

| | | | |
|---|---|---|---|
| →<br>A C H B H H<br>1 2 3 4 5 6<br>(9) | →<br>A H C B H H<br>1 2 3 4 5 6<br>(10) | ←<br>A H H B C H<br>1 6 5 4 3 2<br>(11) identique à (10) | ←<br>A H H B H C<br>1 6 5 4 3 2<br>(12) identique à (9) |

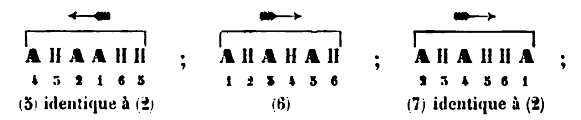
Il serait trop long de donner dans cet ouvrage la démonstration du nombre d'isomères possibles, lorsque le nombre de radicaux substitués dans la chaîne benzénique dépasse trois. Ces cas particuliers complexes ne pouvant être vérifiés en totalité par l'expérience, ne seraient qu'un jeu de formules. Mais l'on a théoriquement calculé qu'il y a 16 isomères en AABBCD; 30 en AABCDE; 60 en ABCDEF. Ce qu'il faut retenir ici, c'est que pour les cas de substitution de deux ou trois radicaux semblables ou différents dans le noyau benzénique, cas les plus simples et qu'on a pu vérifier expérimentalement, le nombre d'isomères connus atteint souvent le chiffre indiqué par la théorie et *ne le dépasse pour ainsi dire jamais*. C'est là une précieuse confirmation des conceptions délicates que nous venons d'exposer, conceptions dont la suite de cet ouvrage montrera toute la puissance.

Nous ne pouvons indiquer ici, même pour les cas relativement simples où trois ou quatre radicaux de même espèce sont unis au noyau benzénique d'une molécule aromatique, par quelle série de considérations on est amené à déterminer la place que chaque radical occupe autour de ce noyau. On se fonde généralement, pour déterminer ces places sur la constitution déjà connue des produits qui ont donné naissance à la substance que l'on étudie, ou sur celle des corps qui en dérivent par oxydation, substitution, départ de $CO^2$, etc. Chaque cas particulier demande une discussion approfondie. Si le lecteur en désirait un exemple, nous le renverrions à la critique de la formule du *durol* ($C^6H^2(CH^3)^4_{1.3.4.6}$ insérée dans le *Supplément du Dictionnaire de Wurtz*, t. I, p. 216.

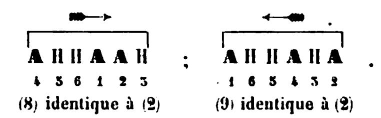
Pour la position **AA** ou *ortho* :




Pour la position **AHA** ou *méta* :



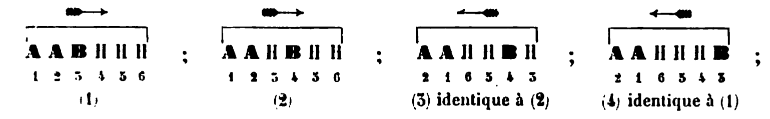

Pour la position **AHHA** ou *para* :




Ainsi la substitution des trois radicaux identiques **A** dans le noyau benzénique ne peut donner lieu qu'aux trois isoméries (1), (2) et (6).

Soit maintenant le cas de la substitution de deux radicaux *identiques* **AA** et d'un *dissemblable* **B**. On aura, en plaçant **AA** en positions successives *ortho*, *méta*, *para* et faisant circuler **B** à toutes les autres places :

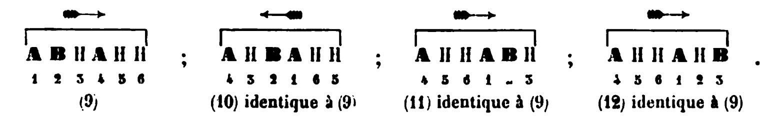
Pour la position **AA** ou *ortho* :




Pour la position **AHA** ou *méta* :



Pour la position **AHHA** ou *para* :




Les combinaisons de deux radicaux identiques et d'un troisième non identique fourniront donc les six isomères : (1) ; (2) ; (5) ; (6) ; (7) et (9).

Si les trois corps substitués sont différents **A**, **B** et **C**, il y aura en tout dix isoméries, comme l'indique le tableau suivant :

fort peu de para- et de métaxylène. Mais si l'on continue à laisser agir, dans ces mêmes conditions, le chlorure de méthyle sur le toluène, les autres atomes d'hydrogène du noyau benzénique sont successivement remplacés par $CH^3$, et l'on finit par obtenir la pentaméthylbenzine, $C^6H(CH^3)^5$, et même l'hexaméthylbenzine, $C^6(CH^3)^6$, composé remarquable où les 6 H de la benzine sont remplacés par 6 $CH^3$. (*Friedel* et *Crafts*.)

Il nous suffira de dire ici que tous ces dérivés jouissent des propriétés générales du toluène, et d'ajouter quelques renseignements numériques précis sur les plus importants d'entre eux.

**Orthodiméthylbenzine** $C^6H^4(CH^3)_1(CH^3)_2$. — Cet hydrocarbure bout à 142°. Oxydé par l'acide nitrique ou le permanganate de potasse, il fournit successivement les acides orthotoluique et orthophtalique :

1° $C^6H^4(CH^3)_1(CH^3)_2 + 3O = C^6H^4(CH^3)_1(CO^2H)_2 + H^2O$
Orthodiméthylbenzine. — Acide toluique.

2° $C^6H^4(CH^3)_1(CO^2H)_2 + 6O = C^6H^4(CO^2H)^2_{1.2}$
Acide orthophtalique.

**Métadiméthylbenzine** $C^6H^4(CH^3)_1(CH^3)_3$ ou $C^6H^4(CH^3)^2_{1.3}$. — Elle se trouve, mêlée d'un peu de *paradiméthylbenzine*, dans le produit brut de l'action du chlorure de méthyle sur le toluène, ainsi que dans les huiles de houille.

La métadiméthylbenzine bout à 139,8°. Elle est difficilement attaquée par l'acide nitrique étendu. Avec l'acide chromique elle donne les acides *métatoluique* $C^6H^4(CH^3)_1(CO^2H)_3$ et *métaphtalique* $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.3}$.

**Paradiméthylbenzine ou paraxylène** $C^6H^4(CH^3)^2_{1.4}$. On peut l'extraire du xylène brut du goudron de houille. L'acide sulfurique dissout les ortho- et métaxylènes, et laisse le paraxylène inattaqué. Elle fond à 15° et bout à 136°. Oxydée par l'acide nitrique, elle donne les acides *paratoluique* $C^6H^4(CH^3)_1CO^2H_4$ et *paraphtalique* ou *téréphtalique* $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.4}$.

**Triméthylbenzines** $C^9H^{12}$. — On en connait deux : le *pseudocumène* $C^6H^3(CH^3)^3_{1.3.4}$, et le *mésitylène* $C^6H^3(CH^3)^3_{1.3.5}$. Le premier se produit surtout dans la réaction du chlorure de méthyle sur le toluène en présence du chlorure d'alumiuium. Il bout à 169°,8.

Le *mésitylène*, appelé aussi triallylène, existe dans le goudron de houille, mais on l'obtient mieux encore par synthèse en faisant agir sur l'acétone $C^3H^6O$ l'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau :

$$3C^3H^6O = C^6H^3(CH^3)^3 + 3H^2O.$$
Acétone. — Mésitylène.

C'est un liquide mobile, incolore, d'une légère odeur alliacée, bouillant à 163°, fournissant par son oxydation, les trois acides suivants, sur lesquels nous reviendrons : *acide mésitylénique* $C^6H^3(CH^3)^2CO^2H$, *acide uvitonique* $C^6H^3(CH^3)(CO^2H)^2$, et *acide trimésique* $C^6H^3(CO^2H)^3$.

**Tétra-, penta-, hexaméthylbenzines.** — On connaît deux tétraméthylbenzines ou *durols ;* la tétraméthylbenzine symétrique $C^6H^2(CH^3)^4_{1.2.4.5}$, qui bout à 190°, et l'insymétrique $C^6H^2(CH^3)^4_{1.3.4.5}$, qui bout à 196°.

Enfin, l'on signalera, pour terminer, l'unique *pentaméthylbenzine* $C^6H(CH^3)^5$ ou $C^{11}H^{16}$, fusible vers 13°, bouillant vers 215°, ainsi que l'*hexaméthylbenzine* $C^6(CH^3)^6$ ou $C^{12}H^{18}$, formée de lamelles fusibles vers 156° et bouillant à 253°. Elle donne un hexabromure $C^{12}H^{18}[Br]^6$, et fournit par oxydation l'acide mellique hexabasique $C^6(CO^2H)^6$.

### ÉTHYLBENZINES ET PROPYLBENZINES

Grâce aux méthodes générales ci-dessus exposées, l'on peut substituer dans la benzine ou dans le toluène, non seulement du méthyle, mais un ou plusieurs des homologues de $CH^3$. L'*éthylbenzine*, la *propylbenzine*, l'*isopropylbenzine*, la *méthyléthylbenzine*, la *méthylpropylbenzine*, la *triéthylbenzine*, etc. dérivent de ces substitutions. Il est à peine besoin de rappeler que tous ces corps sont soumis aux lois d'*isomérie de position* que nous avons développées ci-dessus : il existe trois méthylpropylbenzines, *ortho, méta, para ;* trois méthylisopropylbenzines, etc. De là un nombre considérable de corps prévus théoriquement et souvent réalisés. Nous ne pouvons dire ici qu'un mot des plus importants.

**Éthylbenzine** $C^6H^5(C^2H^5)$. — On l'obtient en faisant agir le sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et de benzine bromée. L'éthylbenzine bout à 134°. Sa densité est de 0,866 à 22°. Elle donne du styrolène $C^8H^8$ par déshydrogénation.

**Isopropylbenzine et cumènes** $C^9H^{12}$. — L'hydrocarbure $C^9H^{12}$ que l'on retire du goudron de houille et qui porte le nom de cumène, est, d'après Fittig, un mélange de triméthylbenzine symétrique, ou mésitylène, et d'insymétrique ou pseudocumène (Voir plus haut). Le nom de cumène doit être réservé à l'isopropylbenzine que Cahours découvrit en distillant avec la baryte l'acide cuminique $C^{10}H^{12}O^2$, dérivé lui-même de l'oxydation de l'essence de cumin :

$$\underset{\text{Acide cuminique.}}{C^{10}H^{12}O^2} + BaO = CO^3Ba + \underset{\text{Vrai cumène.}}{C^9H^{12}}$$

On peut obtenir ce même corps en faisant réagir le sodium sur un mélange d'iodure d'isopropyle et de benzine chlorée (*Jacobsen*).

Le cumène vrai bout à 152°,5. Sa densité est de 0,879.

**Méthylpropylbenzines** $C^6H^4(CH^3)(C^3H^7)$. — Il en existe trois : la plus intéressante est la *paraméthylpropylbenzine* $C^6H^4(CH^3)_1(C^3H^7)_4$ ou *cymène*, qu'on retire du goudron de houille, comme les hydrocarbures précédents, mais qui existe aussi dans l'essence de cumin, de thym,

d'eucalyptus, et qui se produit lorsque la térébenthine $C^{10}H^{16}$ perd deux atomes d'hydrogène sous l'influence de l'iode ou de l'acide sulfurique :

$$C^{10}H^{16} - I^2 = 2HI + C^{10}H^{14}.$$

Le *paracymène* bout à 175°. Il a pour densité à 0 degré 0,872.

### *Détermination du nombre et de la nature des chaines latérales dans les dérivés de la benzine.*

Les quelques exemples que nous venons de citer nous montrent qu'en dehors des isoméries de position, qui font que la diméthylbenzine $C^6H^4(CH^3)^2$, par exemple, comporte les trois isomères *ortho*, *méta* et *para*, il peut aussi dans la série de ces hydrocarbures, exister des isoméries qui naissent de la nature et du nombre des radicaux substitués à l'hydrogène du noyau benzénique. Ainsi les diméthylbenzines $C^6H^4(CH^3)^2$ ou $C^8H^{10}$ et l'éthylbenzine $C^6H^5(C^2H^5)$ ou $C^8H^{10}$, sont isomères ; les méthylpropylbenzines $C^{10}H^{14}$ sont isomères des *tétraméthylbenzines* $C^6H^2(CH^3)^4$, etc.

Lorsque les hydrocarbures que l'on étudie ont été directement obtenus par synthèse, la nature de leurs isoméries est pour ainsi dire connue d'avance ; mais il n'en est plus de même si ces corps sont retirés des produits naturels. Dans ces cas, la première question que se pose le chimiste, après qu'il en a fait l'analyse et constaté qu'ils appartiennent bien par leurs propriétés générales à la famille aromatique, est de savoir quels sont le nombre et la nature des chainons latéraux qui sont venus modifier par substitution le noyau benzénique primitif.

La réponse à cette question est implicitement contenue dans ce que nous avons déjà exposé. L'on a dit que le toluène fournit en s'oxydant un seul acide, l'*acide benzoïque*, acide monobasique ; l'on a vu que les diméthylbenzines donnent deux acides : l'*acide toluique*, monobasique, et l'*acide pthalique*, bibasique. Nous savons aussi que les triméthylbenzines fournissent trois acides en s'oxydant ; le mésitylène $C^6H^3(CH^3)^3$ donne l'acide mésitylénique (monobasique), l'acide uvitonique (bibasique), et finalement l'acide trimésique (tribasique). Enfin l'hexaméthylbenzine produit par son oxydation totale l'acide mellique, acide hexabasique. Nous inscrivons ces observations dans le petit tableau suivant :

| *Hydrocarbures.* | | | *Acide produit par l'oxydation définitive de l'hydrocarbure.* | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Toluène* | $C^6H^5(CH^3)$ | . . . | $C^6H^5-(CO^2H)$ | . . . | Acide benzoïque monobasique. |
| *Xylène* | $C^6H^4(CH^3)^2$ | . . . | $C^6H^4=(CO^2H)^2$ | . . . | Acide phtalique bibasique. |
| *Cymène* | $C^6H^4(CH^3)(C^3H^7)$ | . . . | $C^6H^4=(CO^2H)^2$ | . . . | Acide téréphtalique bibasique. |
| *Mesitylène* | $C^6H^3(CH^3)^3$ | . . . | $C^6H^3\equiv(CO^2H)^3$ | . . . | Acide trimésique tribasique. |
| *Hexaméthylbenzine* | $C^6(CH^3)^6$ | . . . | $C^6\equiv(CO^2H)^6$ | . . . | Acide mellique hexabasique. |

Lorsqu'un hydrocarbure de la famille benzénique s'oxyde, le dérivé acide qui résulte de son oxydation totale est donc mono, di, tri... hexabasique, suivant que, dans l'hydrocarbure soumis à l'action des oxydants, il y avait 1, 2, 3,... 6 chaînons latéraux substitués aux H benzéniques, quelle que soit d'ailleurs la nature et la complication de ces chaînons. Il pourra se faire des oxydations partielles, l'un de ces chaînons étant d'abord oxydé sans que le voisin soit encore atteint; il en résultera des termes intermédiaires, dont les acides toluïque $C^6H^4 < {CH^3 \atop CO^2H}$ ou uvitique $C^6H^3 < {CH^3 \atop (CO^2H)^2}$ nous offrent des exemples, mais ces termes de transition, en s'oxydant complètement, donneront, le premier l'acide phtalique $C^6H^4 = (CO^2H)^2$, le second l'acide trimésique $C^6H^3 \equiv (CO^2H^3)^3$, acides de basicité égale au nombre de chaînons latéraux de l'hydrocarbure primitif. Quelle que soit la complication de chacune de ces branches latérales de l'hydrocarbure qu'on oxyde, chacune est en définitive remplacée par un groupe $(CO^2H)'$. Telle est la remarque très simple, faite par Kékulé, qui nous permet de compter le nombre de chaînes latérales d'un hydrocarbure benzénique quelconque.

Ajoutons seulement que dans ces oxydations, chaque chaîne latérale, lorsqu'elle est un peu compliquée, ou bien se casse pour ainsi dire en laissant à sa place, sous forme de carboxyle $CO^2H$, le dernier atome de carbone qui reste attaché au noyau benzénique tandis que le reste de la chaîne forme un acide gras qui se détache du noyau :

$$\underset{\text{Cymène.}}{C^6H^4 < {CH^3 \atop CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^3}} + O^8 = \underset{\text{Acide téréphtalique.}}{C^6H^4 < {CO^2H \atop CO^2H}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3 \cdot CO^2H} + 2H^2O$$

ou bien cette chaîne latérale s'oxyde par degrés successifs, avant que d'être définitivement remplacée par un carboxyle. Ainsi, dans l'oxydation de l'acide du cumin par le permanganate de potasse, on aura d'abord :

$$\underset{\text{Acide cuminique.}}{C^6H^4 < {CO^2H \atop CH = (CH^3)^2}} + O = \underset{\text{Acide oxycuminique.}}{C^6H^4 < {CO^2H \atop C(OH) = (CH^3)^2}}$$

par une action plus avancée du réactif oxydant il se forme ensuite :

$$\underset{\text{Acide oxycuminique.}}{C^6H^4 < {CO^2H \atop C(OH) = (CH^3)^2}} + 4O = \underset{\text{Acide para-acétylbenzoïque.}}{C^6H^4 < {CO^2H \atop CO - CH^3}} + 2H^2O + CO^2$$

enfin, l'acide paracétylbenzoïque sera lui-même définitivement transformé par l'acide chromique en acide téréphtalique $C^6H^4 < {CO^2H_1 \atop CO^2H_4}$, acide à deux carboxyles répondant aux deux chaînes latérales de l'acide cuminique d'où nous étions partis.

---

# TRENTIÈME LEÇON

HYDROCARBURES AROMATIQUES EN $C^nH^{2n-8}$ ; $C^nH^{2n-10}$, ETC...
STYROLÈNE ; STILBÈNE ; DIPHÉNYLMÉTHANE ET TRIPHÉNYLMÉTHANE
DIPHÉNYLE ; NAPHTALINE ; FLUORÈNE ; ANTHRACÈNE, ETC.

Lorsque, grâce à une perte de $H^2$, $H^4$, etc., une molécule de benzine se lie à une ou plusieurs molécule d'un hydrocarbure autre que ceux de la série saturée $C^nH^{2n+2}$, ou bien lorsque deux ou plusieurs molécules $C^6H^6$ s'unissent entre elles directement ou indirectement par l'intermédiaire d'un troisième hydrocarbure cyclique ou acyclique, toujours avec départ d'un nombre pair d'atomes d'hydrogène empruntés au système des corps réagissants, d'après le mécanisme exposé p. 378, il dérive de ces réactions synthétiques de nouveaux hydrocarbures présentant de nombreuses analogies, mais aussi des différences, avec ceux que nous avons jusqu'ici étudiés. On les a d'abord extraits des produits pyrogénés, mais l'on a depuis longtemps appris à les produire par des réactions régulières. Avant de faire l'étude des plus importants, il est bon de les classer dans un tableau d'ensemble qui donne leurs formules, leurs constitutions et leurs constantes caractéristiques d'ébullition et de fusion.

TABLEAU DES HYDROCARBURES AROMATIQUES EN $C^nH^{2n-8}$ : $C^nH^{2n-10}$ : ETC.

I. — *Hydrocarbures résultant de l'union, avec perte d'hydrogène, d'une molécule de benzine à un hydrocarbure acyclique non saturé.*

| NOMS. | FORMULE. | CONSTITUTION. | POINTS DE FUSION. | POINTS D'ÉBULLITION. |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Styrolène* . . . . . . . . . . | $C^8H^8$ | $C^6H^5-CH=CH^2$ | » | 144°,5 |
| *Allylbenzine* . . . . . . . . . | $C^9H^{10}$ | $C^6H^5-CH=CH-CH^3$ | » | 165° |
| *Phénylacétylène*. . . . . . . . | $C^8H^6$ | $C^6H^5-C\equiv CH$ | » | 139° |
| *Phényléthylacétylène*. . . . . | $C^{10}H^{10}$ | $C^6H^5-C\equiv C-C^2H^5$ | » | 202° |

II. — *Hydrocarbures résultant de l'union, avec perte d'hydrogène, de deux ou trois molécules de benzine par un résidu polyvalent à chaîne ouverte.*

| NOMS. | FORMULE. | CONSTITUTION. | POINTS DE FUSION. | POINTS D'ÉBULLITION. |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Stilbène* ou *diphényléthylène*. . . | $C^{14}H^{12}$ | $C^6H^5-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-C^6H^5$ | 118° | 292° |
| *Dibenzyle* . . . . . . . . . . | $C^{14}H^{14}$ | $C^6H^5-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C^6H^5$ | 52° | 284° |

| NOMS. | FORMULES. | CONSTITUTION. | POINTS DE FUSION. | POINTS D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|---|---|
| *Diphényléthane dissymétrique* . . | $C^{14}H^{14}$ | $C^6H^5-CH-C^6H^5$ (CH : $CH^3$) | » | 268° |
| *Diphénylméthane* ou *tolylbenzine* | $C^{13}H^{12}$ | $C^6H^5-CH^2-C^6H^5$ | 26° | 261° |
| *Triphénylméthane* . . . . . . | $C^{19}H^{16}$ | $C^6H^5-CH=(C^6H^5)^2$ | 92° | 359° |
| *Tolane* ou *phénylacétylène*. . . | $C^{14}H^{10}$ | $C^6H^5-C\equiv C-C^6H^5$ | 60° | » |
| *Dicrésylméthane*. . . . . . . | $C^{15}H^{16}$ | $C^6H^4(CH^3)-CH^2-C^6H^4(CH^3)$ | » | 290° |

On pourrait encore citer dans cette classe le phénylcrésyléthane $CH^3-CH \begin{smallmatrix} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown C^6H^4-CH^3 \end{smallmatrix}$ bouillant à 278°; le diméthyldiphényléthane $C^6H^5-\underset{CH^3}{CH}-\underset{CH^3}{CH}-C^6H^5$ bouillant à 125°, etc.

### III. — *Hydrocarbures résultant de l'union directe, et en chaîne ouverte, de deux ou plusieurs molécules de benzine ou de ses homologues, avec perte d'hydrogène.*

| NOMS. | FORMULES. | CONSTITUTION. | POINTS DE FUSION. | POINTS D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|---|---|
| *Diphényle* . . . . . . . . . . | $C^{12}H^{10}$ | $C^6H^5$ — $C^6H^5$ | 70°,5 | 254° |
| *Diphénylbenzine*. . . . . . . . | $C^{18}H^{14}$ | $C^6H^5-C^6H^4-C^6H^5$ | » | 205° |
| *Dicrésyle* . . . . . . . . . . | $C^{14}H^{14}$ | $C^6H^4-CH^3$ — $C^6H^5-CH^3$ | 121° | 277-281° |
| *Dixylyle*. . . . . . . . . . . | $C^{16}H^{18}$ | $C^6H^3(CH^3)^2$ — $C^6H^3(CH^3)^2$ | » | » |

On peut joindre à ces corps le phénylcrésyle $C^6H^5-C^6H^4 \cdot CH^3$; la triphénylbenzine $(C^6H^5)^3\equiv C^6H^3$, etc.

### IV. — *Hydrocarbures résultant de l'union, en chaîne fermée, d'une molécule de benzine à un hydrocarbure acyclique.*

| NOMS. | FORMULES. | CONSTITUTION. | POINTS DE FUSION. | POINTS D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|---|---|
| *Pentacétylène* ou *hydrure de naphtaline* . . . . . . . . | $C^{10}H^{10}$ | $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CH^2-CH \\ \diagdown CH^2-CH \end{smallmatrix}$ (CH=CH) | » | 205° |
| *Naphtaline* . . . . . . . . . | $C^{10}H^8$ | $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CH=CH \\ \diagdown CH=CH \end{smallmatrix}$ | 79° | 200° |
| *Éthyl-* et *méthylnaphtalines* . . | $C^{10}H^7(CH^3)$ et $C^{10}H^7(C^2H^5)$ | | » | » |
| *Acénaphtène*. . . . . . . . . | $C^{12}H^{10}$ | $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CH=C-CH^2 \\ \diagdown CH=C-CH^2 \end{smallmatrix}$ | 95° | 217° |
| *Acénaphtylène*. . . . . . . . | $C^{12}H^8$ | » | » | » |

V. — *Hydrocarbures résultant de l'union, en chaîne fermée, de plusieurs molécules de benzine, avec interposition ou non de chaînons étrangers.*

| NOMS. | FORMULE. | CONSTITUTION. | POINT DE FUSION. | POINT D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|---|---|
| *Triphénylène* | $C^{18}H^{12}$ | $C^6H^4 \searrow$ ⋮ $C^6H^4$ ; $C^6H^4 \nearrow$ | » | » |
| *Fluorène* | $C^{13}H^{10}$ | $C^6H^4 \searrow$ ⋮ $CH^2$ ; $C^6H^4 \nearrow$ | 113° | 305° |
| *Phénanthrène* | $C^{14}H^{10}$ | $C^6H^4-CH$ ⋮ ‖ $C^6H^4-CH$ | 99° | 340° |
| *Anthracène* | $C^{14}H^{10}$ | $C^6H^4 \langle CH \vdots CH \rangle C^6H^4$ | 213° | vers 360° |
| *Chrysène* | $C^{18}H^{12}$ | $C^6H^4-C-H$ ; $C^{10}H^6-C-H$ | 250° | Plus haut que 360° |
| *Rétène* | $C^{18}H^{18}$ | » | 95° | 390° |
| *Fluoranthrène* | $C^{15}H^{10}$ | $C^6H^4 \searrow$ ⋮ $(C^3H^3)''$ ; $C^6H^3 \nearrow$ | 109° | » |

A ces derniers hydrocarbures il faudrait en ajouter quelques autres encore : le *méthyl-* et l'*éthylanthracène*; le *pyrène* $C^{16}H^{10}$, que l'on considère comme de la phénylène-naphtaline $C^{10}H^6 = C^6H^4$; l'*idrialène* $C^{22}H^{14}$... et enfin des hydrocarbures, blancs, cristallisés, qui ne contiennent plus que 4 et même 3.5 pour 100 d'hydrogène et qui répondent aux formules générales $(C^4H^2)^n$ et $(C^7H^2)^n$. M. Prunier les a obtenus en soumettant au rouge les portions les moins volatiles des huiles de pétrole.

Nous allons étudier rapidement ceux de ces hydrocarbures qu'il est indispensable de connaître avec quelque détail.

## STYROLÈNE

$C^8H^8$ ou $C^6H^5-CH=CH^2$

Le *styrolène*, appelé aussi *styrol*, *cinnamène* ou *phényléthylène*, a été découvert par Bonastre en distillant le styrax ou le baumé du Pérou avec de l'eau. Gerhardt et Cahours le préparèrent en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'acide cinnamique et de chaux :

$$\underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^6H^5-CH=CH-CO^2H} + CaO = CO^2 \cdot CaO + \underset{\text{Styrolène.}}{C^6H^5-CH=CH^2}$$

On peut l'obtenir synthétiquement en traitant l'éthylbenzine bromée *à chaud* par une solution de potasse alcoolique :

$$C^6H^5-(CH^2-CH^2Br) = HBr + C^6H^5-CH=CH^2$$
Éthylbenzine bromée. Styrolène.

On a dit plus haut que les vapeurs de benzine s'unissent à l'acétylène au rouge pour donner ce même hydrocarbure. L'éthylène chauffé avec la benzine donne aussi du styrolène, mais il se dégage de l'hydrogène.

C'est un liquide très réfringent, d'une odeur aromatique rappelant la benzine et la naphtaline, bouillant à 144°,5. Sa densité =0,924. Il est liquide à 20°. Il est miscible à l'éther, à l'alcool, au sulfure de carbone. Celui qu'on extrait du styrax possède un léger pouvoir rotatoire.

Conservé à la température ambiante, lentement à froid, plus rapidement à chaud, il se change en un polymère résineux incolore, le *métastyrolène*, qui distille à 320° en régénérant le styrolène primitif et donnant en même temps du phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv CH$, de la benzine et de l'acétylène. A 280°, l'hydrogène de l'acide iodhydrique fumant et en excès transforme le styrolène en hydrures d'octylène et d'hexylène, $C^8H^{18}$ et $C^6H^{14}$, mélangés d'éthylène.

L'oxygène du permanganate de potasse ou de l'acide chromique transforme le styrolène en acide benzoïque. Le chlore et le brome le changent en bichlorure et bibromure $C^6H^5-CHBr-CH^2Br$ comme ils feraient de l'éthylène.

Les alcalis sont sans action sur le cinnamène. L'acide sulfurique le résinifie en même temps qu'il donne avec lui un acide cinnamène-sulfoné.

## DIPHÉNYLÉTHANES ET TRIPHÉNYLMÉTHANE

$C^2H^4=(C^6H^5)^2$ et $CH\equiv(C^6H^5)^3$

Il existe deux *diphényléthanes :* le symétrique $C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5$ et le disymétrique $(C^6H^5)^2=CH-CH^3$. Ils se préparent, le premier, en chauffant modérément le bibromure d'éthylène $BrCH^2-CH^2Br$ avec de la benzine mêlée de chlorure d'aluminium ; le second en traitant de même le chlorure d'éthylidène $CH^3-CHCl^2$. Le symétrique n'est autre que le *dibenzyle* de Cannizaro qui fond à 52° et bout à 284° ; l'insymétrique bout à 268-270°. Les oxydants le transforment en benzophénone $(C^6H^5)^2CO$.

Le *triphénylméthane* $C^{19}H^{16}$ ou $CH\equiv(C^6H^5)^3$ est un corps fort important. On peut le considérer comme donnant naissance, par une série de substitutions régulières subies par ses trois phényles $C^6H^5$, à une multitude de belles matières colorantes dont on parlera plus loin (*Leçons* 53<sup></sup>e et 43e).

Kékulé et Franchimont l'ont découvert en faisant agir le mercure-phényle sur le chlorobenzol ;

$$C^6H^5-CHCl^2 + (C^6H^5)^2Hg = HgCl^2 + C^6H^5-CH=(C^6H^5)^2$$
Chlorobenzol. Mercure-phényle. Triphénylméthane.

Mais on l'obtient bien plus facilement en faisant réagir le chloroforme sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium (*Friedel* et *Crafts*):

$$CHCl^3 + 3C^6H^6 = 3HCl + (C^6H^5)^3{\equiv}CH$$

Il se fait en même temps une notable proportion de diphénylméthane.

Le triphénylméthane fond à 92°, bout à 359° et cristallise dans l'alcool.

Le brôme en présence de l'eau, ou l'acide chromique, transforment cet hydrocarbure en triphényl-carbinol $(C^6H^5)^3{\equiv}COH$ duquel l'on peut rapprocher et faire dériver la pararosaniline $(C^6H^4.AzH^2)^3{\equiv}COH$ et autres couleurs analogues, ainsi que l'*aurine*, la *coraline*, etc., belles matières colorantes sur lesquelles on reviendra et dont le triphénylméthane est comme la charpente fondamentale.

### DIPHÉNYLE — DICRÉSYLE — DIXYLYLE
### $C^{12}H^{10}$ — $C^{14}H^{14}$ — $C^{16}H^{18}$

Le *diphényle* ou *phényle* $C^6H^5\text{-}C^6H^5$ a été découvert par Fittig en faisant agir le sodium sur la benzine bromée bien sèche. Il se produit abondamment lorsqu'on porte les vapeurs de benzine au rouge (*Berthelot*). En même temps il se fait du triphénylène $C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4$ (les deux groupes extrêmes reliés).

La réaction de Fittig est la suivante :

$$2C^6H^5Br + 2Na = 2NaBr + (C^6H^5)^2$$

Le diphényle cristallise en grandes lamelles incolores transparentes, douées d'éclat, solubles à chaud dans l'alcool et l'éther. Il fond à 70°,5 et bout à 240°. Il donne, à la façon de la benzine, des composés bromés, nitrés, sulfonés, de substitution.

Le *diamido-diphényle* $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}AzH^2 \\ | \\ C^6H^4\text{-}AzH^2 \end{matrix}$ qu'on produit par l'action de l'hydrogène naissant sur le dinitrodiphényle symétrique correspondant, avait été découvert autrefois par Zinin et nommé par lui *benzidine*.

Le chlore n'agit pas sur le diphényle; mais le chlorure d'antimoine produit divers dérivés chlorés de ce corps.

Le *dicrésyle* $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}CH^3 \\ | \\ C^6H^4\text{-}CH^3 \end{matrix}$, ou plutôt le *paradicrésyle* fusible à 121° et bouillant à 277-282°, ainsi que le *dixylyle* $\begin{matrix} C^6H^3(CH^3)^2 \\ | \\ C^6H^3(CH^3)^2 \end{matrix}$, jouissent des propriétés générales du diphényle et s'obtiennent comme lui par la réaction de Fittig.

## NAPHTALINE

$C^{10}H^8$

La naphtaline fut signalée d'abord par Garden, en 1820, dans le goudron de houille; Faraday en détermina la composition. Kidd, J.-B. Dumas, et surtout Laurent, firent connaître ses dérivés; Graebe a définitivement fixé sa constitution.

On a vu qu'elle prend naissance lorsque l'acétylène s'unit au rouge au styrolène avec perte de $H^2$, ou ce qui revient à peu près au même, elle résulte de la quintuplation de l'acétylène avec perte d'hydrogène :

$$C^2H^2 + C^8H^8 = C^{10}H^8 + H^2$$

On extrait la naphtaline des parties des huiles lourdes de goudron de houille qui distillent entre 200° et 250°. Celles-ci se prennent par le refroidissement en cristaux qu'on purifie, dans les laboratoires, par expression puis sublimation dans une marmite recouverte d'un papier buvard collé, surmonté d'un cône de carton : le papier retient quelques

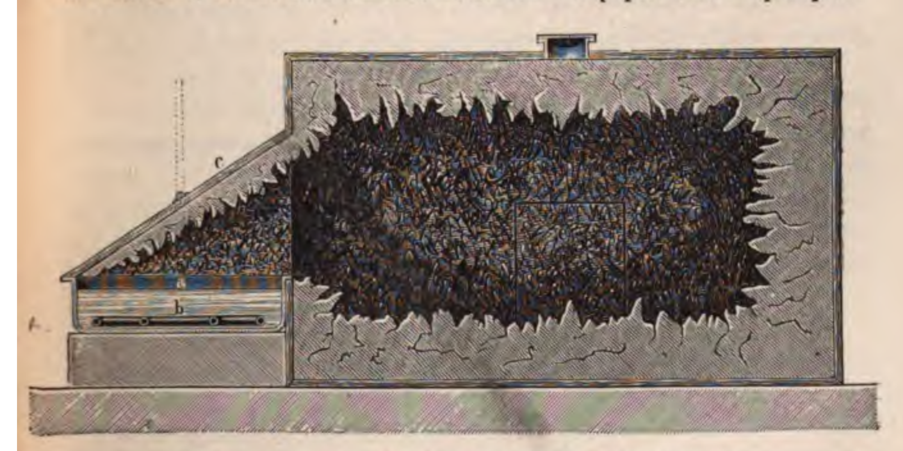



Fig. 109. — Appareil pour la sublimation industrielle de la naphtaline.

impuretés goudronneuses, et la naphtaline assez pure vient former dans le cône de belles lamelles cristallines. On la lave à chaud avec 5 °/₀ d'acide sulfurique, puis avec de la soude faible, enfin on la fait recristalliser dans l'alcool. Dans l'industrie on la purifie par sublimations répetées dans des appareils tels que celui que représente la figure 109.

**Propriétés.** — La naphtaline forme de minces tables rhomboïdales (angles de 122° et 78°), brillantes, d'une odeur goudronneuse, d'une saveur âcre et aromatique. Elle fond à 79,2 et bout à 217°. Sa densité est de 1,152 à 15° et de 0,978 à 79 degrés. Fondue, elle dissout

le soufre, le phosphore, les sulfures d'arsenic et d'étain, l'indigo. Au rouge vif la naphtaline donne, en perdant de l'hydrogène, du dinaphtyle $C^{10}H^7$-$C^{10}H^7$, hydrocarbure qui, par son oxydation, fournit de l'acide phtalique.

On connaît la *dihydronaphtaline* $C^{10}H^{10}$, la *tétrahydronaphtaline* $C^{10}H^{12}$, etc., et jusqu'à la *dodécahydronaphtaline* ou *hexahydrocymène* $C^{10}H^{20}$. Ces produits s'obtiennent par l'action de l'hydrogène fourni vers 250° par l'acide iodhydrique concentré ; nous y reviendrons plus loin (Voy. 52e *Leçon*).

L'acide chromique oxyde la naphtaline et donne l'acide orthophtalique $C^8H^6O^4$ ou $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.2}$

Avant d'aller plus loin, et pour la clarté de l'exposition, il est nécessaire de faire connaître la constitution de cet hydrocarbure. Depuis Erlenmeyer et surtout Graebe, on considère la naphtaline comme formée de deux benzines ayant un côté de l'hexagone commun, ce qu'on représente par le schéma suivant :

```
        CH      HC
      //α1\    /α1\\
   HC β1    C    β1 CH
   |        ||       |
   HC β2    C    β2 CH
      \\α2/    \α2//
        CH      HC
```

Cette formule nous montre :

1° Que la naphtaline peut résulter, et elle résulte en effet, de l'union

```
du styrolène          C
                    /   \\
                C6H4      CH2
                . . . . . | . .    avec perte d'hydrogène.
à l'acétylène             CH
                    \   //
                      CH
```

```
                  | H           H |
                  |   CH        |
L'on obtient ainsi :   /   \\   CH
              C6H4           |
                   \        CH
                     \\   //
                       CH
```

2° Elle explique la persistance du noyau benzénique dans la naphtaline et la formation de l'acide phtalique $C^6H^4 <^{CO^2H}_{CO^2H}$ par son oxydation ;

3° Elle permet de comprendre la synthèse de la naphtaline par l'action de la chaux au rouge sur le bromure de phénylbutylène $C^6H^5$-$C^4H^6Br^2$ ;

4° Elle indique qu'il peut se faire deux sortes de substitutions dans cette molécule : celles qui portent sur les atomes $H_\alpha$ rapprochés du chaînon commun $\overset{C}{\underset{C}{\|}}$ dénué d'hydrogène, et celles qui portent sur les $H_\beta$ éloignés de ce chaînon. De nombreuses recherches ont, en effet,

établi que les dérivés *monosubstitués* de la naphtaline sont toujours au nombre de deux, qu'on est convenu de désigner par les lettres $\alpha$ et $\beta$.

La théorie indiquerait aussi qu'il peut exister dix dérivés bisubstitués : 3 pour les H en positions $\alpha$, savoir : ($\alpha_1$ et $\alpha_1$), ($\alpha_1$ et $\alpha_2$ même noyau), ($\alpha_1$ et $\alpha_2$ noyaux différents) ; trois pour les H en positions $\beta$ ; et 4 pour les H en position $\alpha$ et $\beta$.

Enfin, pour trois substitutions d'un radical monovalent unique il peut exister 14 isomères, et pour la substitution de 4 radicaux, 22 isomères.

En agissant sur la naphtaline, le chlore donne à la fois des produits d'addition et des dérivés de substitution. Il se fait : 1° un bichlorure $C^{10}H^8Cl^2$ très soluble dans l'éther et qui se transforme peu à peu, par distillations répétées, en naphtalines chlorées ; et 2° des tétrachlorures $C^{10}H^8Cl^4$ sous les deux modifications $\alpha$ et $\beta$, tétrachlorures que la potasse alcoolique transforme, par perte de 2HCl, en naphtalines bichlorées.

Les deux monochloronaphtaline $\alpha$ et $\beta$ constituent des liquides huileux, qui bouillent, le dérivé $\alpha$ à 252° ; le dérivé $\beta$ à 256°-258° ; toutes deux sont aptes à s'unir au chlore pour donner des chlorures de chloronaphtaline que la potasse alcoolique détruit en leur enlevant HCl et laissant des di-, tri- et tétrachloronaphtalines.

Ces naphtalines chlorées ou bromées se comportent comme les benzines correspondantes. Sous les mêmes influences et par les mêmes moyens (action des iodures alcoolique en présence de Na ou de $Al^2Cl^6$) elles acceptent la substitution du méthyle, de l'éthyle, etc., en place du chlore.

La *méthylnaphtaline-$\alpha$* $C^{10}H^7(CH^3)_\alpha$ bout à 230°. La *méthylnaphtaline-$\beta$* se rencontre dans les goudrons de houille ; elle fond à — 18° et bout à 243°.

L'*éthylnaphtaline* $C^{10}H^7(C^2H^5)$ bout à 251-252°.

On connaît aussi deux *phénylnaphtalines* $C^{10}H^7-C^6H^5$, sous les modifications $\alpha$ et $\beta$.

L'acide sulfurique agit sur la naphtaline dans le même sens et dans les mêmes conditions que sur la benzine. Il se fait avec l'acide anhydre des naphtalo-sulfurides $(C^{10}H^7)^2=SO^2$ ; avec l'acide fumant on obtient des acides naphtalino-sulfonés. Les acides naphtalino-monosulfonés $\alpha$ et $\beta$ ou $C^{10}H^7(SO^3H)$ sont, ainsi que leurs sels, solubles et cristallisés ; les acides naphtalino-disulfonés $C^{10}H^6(SO^3H)^2$ sont nombreux, bibasiques et cristallisables.

Chauffés avec la potasse fondante, chacun des deux acides naphtalino-sulfonés $C^{10}H^7(SO^3H)$ se dédouble, comme l'acide benzino-sulfoné correspondant, en un phénol spécial, le naphtol, et en sulfite de potassium :

$$C^{10}H^7(SO^3H)_\alpha + KHO = \underset{\alpha\text{-naphtol.}}{C^{10}H^7(OH)_\alpha} + SO^3KH$$

L'acide nitrique fumant en réagissant sur la naphtaline, donne des *nitronaphtalines* grâce au remplacement de 1, 2, 3...H, par 1, 2, 3 fois le radical $AzO^2$. La nitronaphtaline-α est en longs prismes jaune soufre, fusibles à 61°. On connaît trois dinitronaphtalines fusibles à 217°, 170° et 144 degrés.

Chacun de ces corps nitrés soumis à son tour aux agents réducteurs, donne une *amine* correspondante par remplacement de $O^2$ par $H^2$. Il se produit ainsi les α et β- naphtylamines $C^{10}H^7-AzH^2$, ainsi que les naphtylène-diamines $C^{10}H^6(AzH^2)^2$, etc..., substances sur lesquelles nous reviendrons ailleurs.

L'on voit combien toute cette histoire de la naphtaline se calque pour ainsi dire sur celle de la benzine dont la naphtaline se rapproche si particulièrement par sa constitution.

Des dissolutions alcooliques bouillantes de naphtaline et d'acide picrique laissent cristalliser des aiguilles jaune d'or caractéristiques, fusibles à 140°, formées d'une combinaison de molécules égales des deux corps.

**Usages de la naphtaline.** — Elle est employée quelquefois en médecine à l'intérieur comme antiseptique dans les affections des bronches, et dans les maladies typhiques d'origine intestinale. On l'ordonne aux doses de $0^{gr},50$ à 1 gramme par jour mêlée de sucre et d'un peu d'alcool de menthe. On doit s'arrêter dès que ce médicament rend les urines noires. Elle semble prédisposer à la cataracte. A l'extérieur on l'a essayée dans les affections de la peau. On l'a aussi préconisée pour préserver les plantes et les herbiers, etc., de l'atteinte des insectes.

Mais la naphtaline sert principalement dans l'industrie à préparer une série de belles matières colorantes qui sont presque toutes des composés diazoïques dérivés des naphtols: *tropéolines jaunes*, *ponceaux*, *rouges de Bordeaux*, *rouge écarlate de Bieberich*, *bleus de naphtols*, etc. Les *roses de naphtalines* qui dérivent de la naphtylamine et les *jaunes*, qui sont pour la plupart des nitro-naphtols ne constituent pas des corps diazoïques.

La naphtaline en suspension dans le gaz d'éclairage lui communique un éclat extraordinaire; on a construit des lampes spéciales pour utiliser cette propriété.

## ACÉNAPHTÈNE

$C^{12}H^{10}$

Nous dirons un mot seulement de ce corps: il n'est intéressant qu'à cause de ses relations étroites avec la naphtaline. Il a été découvert par M. Berthelot en faisant réagir l'éthylène au rouge sur la naphtaline :

$$C^{10}H^8 + C^2H^4 = H^2 + C^{12}H^{10}$$

Cette réaction suffit déjà pour lui faire attribuer la constitution :

```
      CH    CH
    //  \  /  \\
  HC     C      C — CH²
  |      ||     |    |
  HC     C      C — CH²
    \\  /  \  //
      CH    CH
```

Comme confirmation, l'acénaphtène traité par l'acide chromique se transforme en acide naphtalique $C^{10}H^{8}O^{4}$ ou :

```
      CH    CH
    //  \  /  \\
  HC     C      C-CO²H
  |      ||     |
  HC     C      C-CO²H
    \\  /  \  //
      CH    CH
```

acide bibasique correspondant à l'acide orthophtalique.

L'acénaphtène est un beau corps cristallisé en longues aiguilles fusibles à 93° et bouillant à 283°.

## FLUORÈNE OU DIPHÉNYLÈNE-MÉTHANE

$C^{13}H^{10}$ ou
```
C⁶H⁴ \
 |     CH²
C⁶H⁴ /
```

Le fluorène a été découvert par M. Berthelot dans les huiles lourdes du goudron de houille. On l'obtient en réduisant par l'hydrogène naissant la diphénylène-acétone
```
C⁶H⁴ \
 |     CO.
C⁶H⁴ /
```

C'est un hydrocarburé cristallisé en lamelles incolores, dont les solutions sont douées d'une belle fluorescence violette. Il est peu soluble dans l'alcool froid. Il fond à 113° et bout à 305°.

Le fluorène se transforme par oxydation en diphénylène-acétone
```
C⁶H⁴ \
 |     CO.
C⁶H⁴ /
```
On connaît des fluorènes bromés, nitrés etc.

Un picrate de fluorène, formé de belles aiguilles rouges, se précipite lorsqu'on mélange des solutions éthérées chaudes du fluorène et d'acide picrique.

## ANTHRACÈNE ET SES ISOMÈRES

$C^{14}H^{10}$ ou
```
      / CH \
C⁶H⁴   |    C⁶H⁴.
      \ CH /
```

**Anthracène.** — L'anthracène fut retiré du goudron de houille par Dumas et Laurent en 1832. Fritzsche établit plus tard sa formule. En 1867, Graebe et Liebermann en firent une étude approfondie et la transformèrent en alizarine.

Ainsi que l'a montré M. Berthelot, le toluène lorsqu'on le porte au rouge fournit une grande proportion d'anthracène :

$$2C^7H^8 = C^{14}H^{10} + H^6$$

Limpricht a établi qu'il suffit pour l'obtenir de chauffer l'éther benzyl-chlorhydrique avec de l'eau à 200° :

$$2C^6H^5-CH^2Cl = 2HCl + \underset{\text{Anthracène.}}{C^6H^4=CH-CH=C^6H^4} + \underset{\text{Hydrure d'anthracène.}}{C^{14}H^{14}}$$

Cette réaction suffit à elle seule pour établir sa constitution.

L'anthracène prend abondamment naissance lorsqu'on porte au rouge un mélange de vapeurs de styrolène et de benzine :

$$\underset{\text{Styrolène.}}{C^6H^5-CH=CH^2} + C^6H^6 = \underset{\text{Anthracène.}}{C^6H^4=CH-CH=C^6H^4} + 2H^2$$

On peut encore obtenir l'anthracène en chauffant le bichlorure de méthylène $CH^2Cl^2$ avec la benzine en présence de $Al^2Cl^6$. Il se fait de l'acide chlorhydrique de l'hydrogène et de l'anthracène. Le schéma suivant indique la formation de la molécule anthracénique grâce au départ de 4HCl et des 2H empruntés au bichlorure méthylénique $CH^2Cl^2$ et à la benzine $C^6H^4 \cdot H^2$.

```
        H²  — C⁶H⁴
           /      \
Cl² | H | H C  ——  C H | H | Cl²
           \      /
          C⁶H⁴ —  H²
```

Graebe et Liebermann ont observé la formation de l'anthracène dans la distillation au rouge naissant de l'alizarine, de l'anthraquinone, de la purpurine, etc., avec la poudre de zinc. Nous y reviendrons.

Ces synthèses, ainsi que les nombreux travaux de Graebe et Liebermann, Von Dorp, Baeyer, etc. ont fait adopter pour l'anthracène la formule de constitution :

```
      H       H       H
      C       C       C
    //  \   /  \    /  \\
  HC      C   |   C      CH
  |       ||  |   ||     |
  HC      C   |   C      CH
    \\  /   \  /    \  //
      C       C       C
      H       H       H
```

ou plus simplement $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown CH \diagup \end{smallmatrix} C^6H^4$ qui traduit les faits et permet de prévoir théoriquement la plupart de ses propriétés et de ses dérivés.

On prépare l'anthracène en le séparant d'abord mécaniquement des huiles lourdes de houille bouillant de 200 à 350° et au delà, huiles au sein desquelles il cristallise; en soumettant ce produit brut, chauffé

vers 50°, à une forte pression on le purifie des huiles les plus fusibles; on lave le résidu à l'huile légère de houille et on le sublime enfin vers 230-240° (fig. 110). Dans les laboratoires on ne s'adresse pour l'obtenir qu'à la partie des hydrocarbures qui distillent au-dessus de 340°; on la fait cristalliser dans le xylène bouillant, puis on sublime l'anthracène vers 220°.

L'anthracène forme des lamelles blanches, brillantes, à fluorescence violette, fusibles à 210°, facilement sublimables vers 230 à 250° en répandant une odeur fétide et irritante. Vers 360° il entre en ébullition,

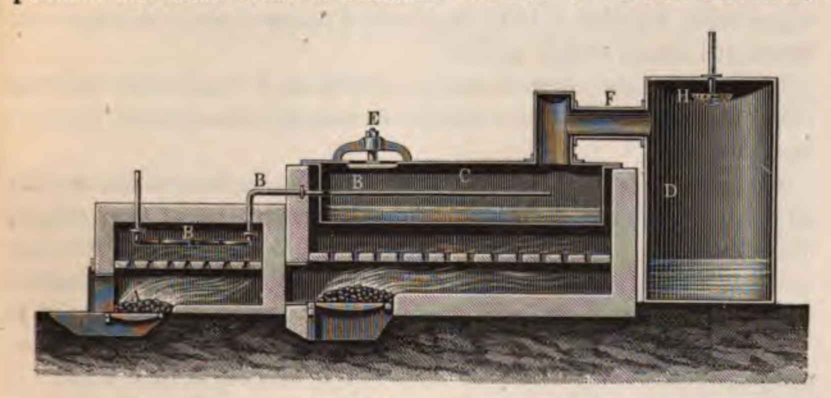



Fig. 110. — Appareil pour la sublimation industrielle de l'anthracène.

distille et s'altère en donnant une proportion notable de produits de condensation pyrogénés.

L'anthracène est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'éther, dans le chloroforme, et surtout dans la benzine bouillante qui le déposent presque totalement en refroidissant.

Chauffé à 280° en présence d'acide iodhydrique en excès, l'anthracène se dédouble en hydrure d'heptyle $C^7H^{16}$ (si l'action est moins avancée, en toluène $C^7H^8$) et en hydrure de tétradécyle $C^{14}H^{30}$. L'action ménagée de cet acide donne du tétrahydrure et de l'hexahydrure d'anthracène.

Le chlore et le brome l'attaquent en produisant des composés de substitution et d'addition. On a calculé que l'anthracène peut fournir 3 dérivés monosubstitués, 15 bisubstitués et 66 pentasubstitués.

L'oxygène emprunté à l'acide chromique ou nitrique ordinaire et mieux encore à un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, oxyde l'anthracène et la transforme en anthraquinone $C^{14}H^8(O^2)''$.

L'acide nitrique fumant donne avec l'anthracène une dinitro-anthraquinone $C^{14}H^6(AzO^2)^2(O^2)''$. C'est le réactif dit *de Fritzsche*, réactif qui jouit de la propriété de former avec la plupart des hydrocarbures à molécules riches en carbone, préalablement dissous dans la benzine, des combinaisons cristallines caractéristiques.

Soumis à l'action de l'acide sulfurique fumant ou même ordinaire, l'anthracène se dissout peu à peu en donnant, suivant les cas, des acides anthracéno-sulfonés $C^{14}H^9(SO^3H)$, anthracéno-disulfonés $C^{14}H^8(SO^3H)^2$.

La potasse fondante transforme l'acide monosulfoné en un phénol monovalent : l'*anthrol* $C^{14}H^9(OH)$; les acides disulfonés donnent de même deux diphénols peu connus, le *chrysazol* et le *rufol* $C^{14}H^8(OH)^2$.

Si l'on dissout de l'anthracène et de l'acide picrique dans de la benzine bouillante, on obtient par refroidissement des cristaux caractéristiques rouge rubis, fusibles à 170°, de picrate d'anthracène que décomposent aisément l'alcool, l'éther et l'eau.

L'anthracène pur fournit avec le réactif de Fritzsche des lamelles roses; s'il est moins pur, des lamelles bleues; s'il est impur, des lamelles incolores.

En faisant réagir au rouge l'éthylène chloré ou le styrolène sur les homologues supérieurs de la benzine; on obtient les *méthyl-*, *éthyl-*, *anthracènes*.

L'anthracène est la matière première de la fabrication de l'alizarine artificielle; nous reviendrons sur cette importante transformation (*Leçon* 34e)

**Phénanthrène** $C^{14}H^{10}$. Cet hydrocarbure isomère de l'anthracène, l'accompagne dans les goudrons de houille. Il fond à 99° et bout à 340°. Il est un peu plus soluble que lui dans l'alcool.

**Tolane** $C^{14}H^{10}$ ou $C^6H^5-C\equiv C-C^6H^5$. Le tolane ou *phénylacétylène* est encore un isomère de l'anthracène. Il s'obtient en chauffant le phénylchloroforme $C^6H^5$-$CCl^3$ avec un grand excès de poudre de cuivre. Lorsqu'on l'oxyde, il donne de l'acide benzoïque. Le tolane fond à 60°.

## CHRYSÈNE.

$C^{18}H^{12}$

Le chrysène se trouve dans les produits les moins volatils de la distillation de la houille chauffée jusqu'à se transformer en coke. On traite ces produits par le sulfure de carbone où il cristallise; on le purifie en l'oxydant partiellement par l'acide chromique et le faisant recristalliser.

Il est formé de grandes lamelles rhombiques incolores, souvent jaunâtres, fusibles à 250° et sublimable au-dessus de 360°. Il se dissout le mieux dans les hydrocarbures à point d'ébullition dépassant 150°.

Le chlore l'attaque mal, le brome donne un dérivé bibromé. L'acide azotique ordinaire ne l'atteint pas; l'acide fumant le transforme en tétranitrochrysène. L'acide chromique le change en une quinone rouge orangée et acide phtalique.

Son *picrate* forme de longues aiguilles rouges $C^{18}H^{12}$,$C^6H^3(AzO^2)^3O$.

# SECTION DEUXIÈME

## CORPS EN CARBONE, HYDROGÈNE ET OXYGÈNE

---

## TRENTE ET UNIÈME LEÇON

FONCTION PHÉNOLIQUE. — PHÉNOLS MONOVALENTS : PHÉNOL ; CRÉSYLOL ; THYMOL ; NAPHTYLOL ; ANTHROL. — CRÉOSOTE. — ACIDE PICRIQUE.

Nous n'avons jusqu'ici étudié, parmi les composés aromatiques, que les corps en carbone et hydrogène. La substitution de l'oxygène à l'hydrogène dans ces hydrocarbures, ou l'addition directe de l'oxygène à leurs molécules, va donner naissance à un grand nombre de composés nouveaux doués les uns de fonctions déjà connues communes aux corps à chaînes ouvertes ou fermées : *fonction alcool, aldéhyde, acide,* etc., les autres, répondant à des fonctions nouvelles ou à peu près exclusivement propres aux corps cycliques : telles sont les *fonctions phénols, quinones, corps nitrés, corps azoïques et diazoïques,* etc. Nous étudierons ces composés en les groupant suivant les fonctions auxquelles ils appartiennent.

### FONCTION PHÉNOLIQUE : PHÉNOLS EN GÉNÉRAL.

**Caractères de cette fonction.** — Les phénols, qui sont largement représentés parmi les produits fournis par les végétaux et dont l'industrie et la médecine tirent de très nombreuses applications, dérivent, ainsi qu'on l'a déjà dit en parlant de la benzine et de ses dérivés, du remplacement de un ou plusieurs atomes d'hydrogène empruntés au noyau benzénique d'un hydrocarbure aromatique, par un ou plusieurs oxhydriles OH. Ils sont doués d'une fonction intermédiaire entre celle des alcools et celle des acides avec lesquels ils ont été successivement classés et confondus. En effet, comme les acides faibles ils s'unissent directement aux bases fortes, alcalines ou alcalino-terreuses, en perdant de l'eau ; ils forment ainsi des phénates :

$$C^6H^6O + KOH = C^6H^5OK + H^2O$$

D'autre part, comme les alcools, mono- ou polyvalents, un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplaçables dans les phénols par des radicaux

négatifs ou positifs : l'on connaît l'éther méthylphénolique $C^6H^5 \cdot O \cdot CH^3$ ou *anisol* et l'acétate de phényle $C^6H^5 \cdot O \cdot C^2H^3O$. Les phénols semblent donc se comporter à la fois comme des acides et comme des alcools ; mais *les phénols ne sont pas de vrais acides*, parce que leur hydrogène apte à être remplacé par les métaux, ne peut l'être directement, si ce n'est par les métaux alcalins; parce qu'aussi ils se dissolvent dans les carbonates sans les décomposer. *Ce ne sont pas de véritables alcools*, car ils ne s'unissent pas directement aux acides en perdant de l'eau et donnant des éthers, c'est-à-dire des sels organiques susceptibles de double décomposition, et pouvant reproduire en s'hydratant l'acide et le phénol générateurs : on peut faire bouillir le phénol avec de l'acide chlorhydrique sans l'éthérifier sensiblement; on peut surchauffer l'anisol avec de l'eau sans produire d'alcool méthylique. Ajoutons enfin, que contrairement à ce qui a lieu pour les alcoolates, les phénates métalliques ne se décomposent ni par l'eau, ni par une chaleur modérée.

D'autre part, l'oxydation directe des phénols ne fournit ni acides, ni aldéhydes, ni acétones, mais une classe nouvelle de corps oxygénés colorés, les *quinones*, à quelques égards analogues aux acétones, aptes à s'hydrogéner comme eux, mais incapables de revenir par cette hydrogénation au phénol d'où l'on est parti.

Ces diverses propriétés et celles que nous donnerons plus loin, suffisent pour caractériser complètement la fonction phénol, fonction qui fut définitivement distinguée et séparée des autres par M. Berthelot en 1860.

**Préparation.** — Les phénols résultent, avons-nous dit, de la substitution de l'oxhydrile OH à l'hydrogène *du noyau benzénique* d'un hydro carbure cyclique. On réalise cette substitution par divers moyens :

1° En traitant l'hydrocarbure par de l'acide sulfurique fumant : il se fait, comme on l'a vu pour la benzine, un acide sulfoné dans lequel le radical $SO^3H$ se *substitue* une ou plusieurs fois aux atomes d'hydrogène *du noyau benzénique* de l'hydrocarbure. Ainsi l'on a :

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5-CH^3} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Acide toluène-sulfoné.}}{C^6H^4(SO^3H)-CH^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

L'acide ainsi produit fondu avec la potasse donne un phénate qu'il suffit de décomposer par un acide pour obtenir le phénol correspondant :

$$1° \quad \underset{\text{Acide toluène-sulfoné.}}{C^6H^4(SO^3H)-CH^3} + \underset{\text{Potasse.}}{2KHO} = \underset{\text{Sulfite acide de K.}}{SO^3KH} + \underset{\text{Phénate crésylique de potassium.}}{C^6H^4(OK)-CH^3} + H^2O$$

$$2° \quad \underset{\text{Crésylol potassique.}}{C^6H^4(OK)-CH^3} + HCl = KCl + \underset{\text{Crésylol.}}{C^6H^4(OH)-CH^3}$$

Cette méthode imaginée en 1866 à la fois par MM. Wurtz, Kékulé et Dussart, permet d'obtenir aussi les phénols polyvalents. Au lieu de s'a-

dresser à l'acide toluène-sulfoné, si l'on fond avec la potasse l'acide toluène-disulfoné qui se forme en même temps que lui par l'action de l'acide sulfurique sur le toluène, on obtiendra les *diphénols* $C^6H^4(OH)^2$ :

$$\underset{\text{Acide toluène-disulfoné.}}{C^6H^3(SO^3H)^2-CH^3} + \underset{\text{Potasse.}}{4KHO} = 2SO^3KH + \underset{\text{Diphénol potassique.}}{C^6H^3(OK)^2-CH^3} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

2° L'on peut encore obtenir des phénols en distillant avec un excès d'alcali les sels des acides carboxyphénoliques, tels que l'acide salicylique $C^6H^4(OH)CO^2H$, l'acide gallique ou trioxybenzoïque $C^6H^2(OH)^3CO^2H$, etc. L'on aura dans ce dernier cas :

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2(OH)^3CO^2H} + CaO^2H^2 = \underset{\text{Phénol pyrogallique.}}{C^6H^3(OH)^3} + CO^3Ca + H^2O$$

3° L'on peut obtenir aussi des phénols en partant des bases dérivées des hydrocarbures aromatiques par substitution de $AzH^2$ à H, bases que l'on traite par l'acide nitreux en présence de l'eau. Il se fait ainsi le phénol qui correspond au radical hydrocarboné de ces bases (*Hunt*) :

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5(AzH^2)} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzO^2H} = \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5(OH)} + Az^2 + H^2O$$

4° En présence du chlorure d'aluminium, les hydrocarbures aromatiques fixent directement de l'oxygène et donnent une faible proportion de phénols (*Friedel*). On obtient ce même résultat par l'oxydation des hydrocarbures cycliques au moyen de l'eau oxygénée (*Leeds*).

**Propriétés générales des phénols.** — Nous avons donné plus haut les propriétés caractéristiques et différentielles des phénols. Ils répondent à une fonction spéciale; en présence des bases ou des acides, ils ne se comportent ni comme de vrais acides, ni comme des alcools.

Si les phénols sont incapables de s'unir directement aux acides, ils peuvent toutefois former des espèces d'éthers qu'on peut théoriquement considérer comme résultant de leur union aux acides avec élimination d'eau, mais la réaction directe des acides ne se fait que sur des traces. Il faut, pour obtenir ces dérivés éthérés, recourir à l'action des chlorures acides : ainsi l'on produit l'acétate, ou le benzoate de phényle en faisant agir les chlorures d'acétyle ou de benzoïle sur le phénol :

$$C^6H^5\cdot OH + C^2H^3OCl = C^6H^5O-O-C^2H^3O + HCl$$

Les bases alcalines bouillantes saponifient lentement et difficilement ces éthers et reproduisent les phénols.

Les éthers chlorhydriques ou bromhydriques des phénols, tels que $C^6H^5Cl$ ou $C^6H^5Br$, s'obtiennent en traitant les phénols par le perchlorure de phosphore :

$$C^6H^5.OH + PCl^5 = PCl^3O + ClH + C^6H^5Cl$$

Ces éthers haloïdes, identiques aux hydrocarbures chlorés ou bromés à froid dans le noyau, tels que la benzine chlorée, ou le toluène chloré à froid $C^6H^4Cl - CH^3$ ne sont pas saponifiables par les bases : exception doit être faite toutefois de ceux qui correspondent aux phénols polyvalents.

Les éthers mixtes des phénols, tels que l'anisol $C^6H^5 \cdot O \cdot CH^3$ s'obtiennent assez aisément en faisant agir les éthers iodhydriques correspondants sur les phénates alcalins (*Cahours*). Ainsi l'on a :

$$C^6H^5 \cdot OK + CH^3I = KI + C^6H^5 \cdot O \cdot CH^3$$

Ces éthers mixtes se décomposent assez facilement lorsqu'on les chauffe avec de l'acide iodhydrique ou chlorhydrique qui régénèrent un iodure ou chlorure alcoolique ainsi que le phénol primitif.

Sous l'influence du chlore, du brome, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, les phénols produisent directement et facilement des dérivés chlorés, bromés, nitrés ou sulfonés, dans lesquels 1, 2... *n* atomes H du noyau aromatique ont été remplacés par $nCl$ ; $nAzO^2$ ; $nSO^3H$. Exemples :

(1) $$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5(OH)} + \underset{\text{Acide nitrique.}}{AzO^3H} = \underset{\text{Nitrophénol.}}{C^6H^4(AzO^2)OH} + H^2O ;$$

(2) $$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5(OH)} + 3AzO^3H = \underset{\text{Trinitrophénol.}}{C^6H^2(AzO^2)^3OH} + 3H^2O ;$$

(3) $$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5(OH)} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2(SO^4H^2)} = \underset{\text{Acide phénol-disulfoné.}}{C^6H^3(SO^3H)^2OH} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}.$$

Les actions oxydantes, transforment les phénols en *quinones*, corps colorés, dont nous reparlerons dans la Leçon 34^e, p. 456.

Au contact des déshydratants, les phénols se polymérisent et donnent naissance à des composés oxygénés souvent complexes mais jamais à des hydrocarbures, contrairement à ce qui se produit avec les alcools proprement dits.

En présence de l'eau de brome, la plupart des phénols forment un précipité jaune, presque insoluble, qui pour le phénol ordinaire paraît répondre à la formule non pas du tribromophénol $C^6H^2Br^3 \cdot OH$, comme on l'a pensé longtemps, mais du composé $C^6H^2Br^3(OBr)$.

L'incapacité des phénols à s'unir directement aux acides, la formation facile, et par substitution directe, des phénols chlorés et nitrés ; la stabilité en présence des alcalis, des éthers phénoliques chlorés et bromés tels que $C^6H^5Cl$ ou $C^6H^5Br$ ; la production des quinones et celle des produits de condensation oxygénés sous l'influence des agents déshydratants, etc., séparent les phénols des alcools tertiaires auxquels ils ressemblent par la plupart de leurs autres caractères, par leur commune propriété de donner des composés sulfonés, en un mot par tout un ensemble d'analogies physiques et chimiques qui s'explique par l'existence dans les

termes des deux familles du groupement commun COH qui échange trois liaisons atomiques avec 2C voisins dans les phénols, avec 3 dans les alcools tertiaires.

**Classification.** — Les phénols se divisent en mono-, di-, triphénols, ou phénols mono-, di-, trivalents, suivant qu'ils correspondent à 1, 2, 3 molécules d'eau, en un mot suivant que leur molécule peut exercer 1, 2, 3...*n* fois successivement la fonction phénolique. Ainsi l'on a :

| $C^6H^5 \cdot OH$ | $C^6H^4(OH)^2$ | $C^6H^3(OH)^3$ |
|---|---|---|
| Phénol ordinaire monovalent. | Résorcine (Diphénol). | Phloroglucine (Triphénol). |

Les molécules des phénols mono-, di-, trivalents résultent de la substitution de 1. 2. 3. *n* oxhydriles à 1. 2. 3-*n*H *dans le noyau* cyclique d'un hydrocarbure.

Dans chacune de ces classes, tantôt le noyau hydrocarboné du composé peut dériver directement de la benzine ou de ses homologues, tantôt de l'un des hydrocarbures plus complexes que nous avons précédemment décrits : naphtaline, diphényle, anthracène. De là résulte la classification des phénols en familles naturelles dont nous dressons ici le tableau :

### I. — Phénols monovalents.

#### (a) — *Phénols benzéniques* $C^nH^{2n-6}O$.

| NOMS : | FORMULE : | CONSTITUTION : | Bout à : | Fond à : |
|---|---|---|---|---|
| *Phénol* . . . . . . . | $C^6H^6O$ | $C^6H^5 \cdot OH$. | 180° | 41° |
| *Crésylols* (3 isomères). | $C^7H^8O$ | $C^6H^4(CH^3) \cdot OH$ 1.2 | 189° | 38° |
| | | 1.3 | 200° | liquide |
| | | 1.4 | 202° | 34°,5 |
| *Xylénols* (2 isomères | $C^8H^{10}O$ | $C^6H^3 \cdot OH = (CH^3)^2$ solide | 214° | 75° |
| connus). . . . . . | $C^8H^{10}O$ | $C^6H^3 \cdot OH = (CH^3)^2$ liquide | 212° | liquide |
| *Phlorol*. . . . . . . | $C^8H^{10}$ | | 219° | liquide |
| *Mésitylol* . . . . . . | $C^9H^{12}O$ | $C^6H^2(OH)_2(CH^3)^3_{1.3.5}$ | 220° | 69° |
| *Anol* ou *isopropylphénol* (dérivé de l'anéthol) | $C^9H^{12}O$ | $C^6H^4(C^3H^7)(OH)$ | 250° | 92°,5 |
| *Thymol*. . . . . . . | $C^{10}H^{14}O$ | $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)(OH)_{5.2.1}$ | 230° | 50° |
| *Carvacrol*. . . . . . | *id.* | $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)(OH)_{6.3.1}$ | 232° | liquide |
| *Carvol* . . . . . . . | *id.* | » | 225° | liquide |

#### (b) — *Phénols naphtyléniques, anthracéniques, etc.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Naphtol*-α. . . . . . | $C^{10}H^7(OH)_\alpha$ | $C^6H^4 = C^4H^3(OH)_\alpha$ | 279° | 94° |
| *Naphtol*-β. . . . . . | $C^{10}H^7(OH)_\beta$ | $C^6H^4 = C^4H^3(OH)_\beta$ | 285° | 123° |
| *Phénylphénol* . . . . | $C^{12}H^{10}O$ | $C^6H^4 < \begin{matrix}(C^6H^5)\\ OH\end{matrix}$ | 305° | 164° |

| NOMS : | FORMULE : | CONSTITUTION : | Bout à : | Fond à. |
|---|---|---|---|---|
| *Anthrol.* . . . . . . | $C^{14}H^{10}O$ | $C^6H^4 \langle CH \mid CH \rangle C^6H^3(OH)$ | se décompose vers 250° | » |
| *Anthranol.* . . . . . | *id.* | $C^6H^4 \langle C(OH) \mid C H \rangle C^6H^4$ | se décompose avant de bouillir. | 165-170° |

II. — **Phénols bivalents.**

(*a*) — *Diphénols benzéniques* $C^nH^{2n-6}O^2$.

| NOMS : | FORMULE : | CONSTITUTION : | Bout à : | Fond à : |
|---|---|---|---|---|
| *Pyrocatéchine* . . . . | $C^6H^6O^2$ | $C^6H^4(OH)^2_{1.2}$ | 240° | 104° |
| *Résorcine* . . . . . . | *id.* | $C^6H^4(OH)^2_{1.3}$ | 276°,5 | 110° |
| *Hydroquinone* . . . . | *id.* | $C^6H^4(OH)^2_{1.4}$ | se sublime | 177°,5 |
| *Orcine* . . . . . . . | $C^7H^8O^2$ | $C^6H^3(CH^3)_1(OH)_3(OH)_5$ | 287° | 86° |
| *Lutorcine* . . . . . . | *id.* | $C^6H^3(CH^3)_1(OH)_2(OH)_4$ | 267-270° | 87° |
| *Homopyrocatéchine* . . | *id.* | $C^6H^3(CH^3)_1(OH)_3(OH)_4$ | » | » |
| *Bétaorcine* . . . . . . | $C^8H^{10}O^2$ | $C^8H^8(OH)^2$ | 290° | 165° |
| *Hydrophlorone* . . . . | *id.* | » | » | » |
| *Xylorcine* . . . . . . | *id.* | » | » | 125° |

(*b*) — *Diphénols naphtyléniques, anthracéniques, etc.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Hydronaphtoquinone* . . | $C^{10}H^8O^2$ | $C^{10}H^6(OH)^2$ | » | 176° |
| *Oxynaphtol* . . . . . | *id.* | *id.* | » | 186° |
| *Dioxydibenzyle* . . . . | $C^{14}H^{14}O^2$ | $C^2H^2-C^6H^4(OH)$ \| $C^2H^2-C^6H^4(OH)$ | » | 185° |
| *Dinaphtol* . . . . . . | $C^{20}H^{14}O^2$ | $C^{10}H^6(OH)$ \| $C^{10}H^6(OH)$ | » | 195° |
| *Chrysazol* . . . . . . | $C^{14}H^{10}O^2$ | $C^{14}H^8(OH)^2$ | se décompose vers 220° | |
| *Rufol* . . . . . . . . | *id.* | » | | |

III. — **Phénols trivalents.**

(*a*) — *Triphénols benzéniques* $C^nH^{2n-6}O^3$.

| NOMS : | FORMULE : | CONSTITUTION : | Bout à : | Fond à. |
|---|---|---|---|---|
| *Pyrogallol* . . . . . . | $C^6H^6O^3$ | » | » | » |
| *Phloroglucine* . . . . | *id.* | $C^6H^3(OH)^3$ | » | 220° |
| *Querciglucine* . . . . | *id.* | *id.* | » | 174 |
| *Œnoglucine* . . . . | *id.* | $C^6H^3(OH)^3_{1.3.5}$ | » | 208°,5 |
| *Méthylpyrogallol* . . . | » | $C^6H^5(CH^3)O^3$ | » | » |
| *Propylpyrogallol* . . . | » | $C^6H^5(C^3H^7)O^3$ | » | » |
| *Trioxyxylénol* . . . . | $C^9H^{12}O^3$ | » | » | » |

(*b*) — *Triphénols naphtyléniques, anthracéniques, etc.*

| NOMS : | FORMULE : | CONSTITUTION : |
|---|---|---|
| *Trioxynaphtaline*. . . . . . . . | $C^{10}H^{8}O^{3}$ | » |
| *Triphénolméthane* ou *benzaurine*. | $C^{19}H^{16}O^{3}$ | $(C^{6}H^{4}\cdot OH))^{3} \equiv CH$ |

IV. — **Phénols tétravalents.**

| NOMS : | FORMULE : | CONSTITUTION . |
|---|---|---|
| *Dipyrocatéchine* et isomères. . . | $C^{12}H^{10}O^{4}$ | » |
| *Tétroxytriphénylméthane*. . . . . | $C^{19}H^{16}O^{4}$ | » |

V. — **Phénols hexavalents.**

| NOMS : | FORMULE : | CONSTITUTION : |
|---|---|---|
| *Hexaoxybenzine*. . . . . . . . | $C^{6}H^{6}O^{6}$ | $C^{6}(OH)^{6}$ |
| *Hexoxydiphényle* (trois isomères). | $C^{12}H^{10}O^{6}$ | » |

Dans cette étude des phénols, nous suivrons l'ordre logique de ce tableau, passant des phénols monovalents aux bivalents et polyvalents. puis aux phénols à fonctions mixtes.

## (A) — PHÉNOLS BENZÉNIQUES MONOVALENTS

### PHÉNOL ORDINAIRE

$C^{6}H^{6}O$ ou $C^{6}H^{5}\cdot OH$

Ce corps très important fut découvert par Runge qui lui donna le nom *d'acide carbolique.* Laurent en fit une étude approfondie. M. Berthelot montra qu'il est le premier représentant et le type le plus simple d'une fonction nouvelle, la *fonction phénolique.*

Nous avons déjà fait connaître en parlant de la benzine, aussi bien qu'en exposant l'histoire générale des phénols (p. 428), quels sont les procédés de synthèse qui permettent de passer de la benzine au phénol $C^{6}H^{6}O$. Le plus général de ces procédés consiste à sulfoner la benzine, puis à fondre avec la potasse l'acide benzino-sulfoné produit. Mais d'autres réactions synthétiques régulières donnent naissance au phénol : en particulier l'action de la vapeur d'eau sur la benzine portée au rouge. L'acide acétyléno-sulfurique qu'on obtient en faisant absorber l'acétylène par l'acide sulfurique, se transforme en phénol lorsqu'on le fond avec la potasse; les déshydratations par la chaleur de la glycérine, de l'acide acétique, etc., en fournissent aussi un peu.

On trouve le phénol tout formé dans les urines à l'état de phénolsulfate de potassium, et dans le *castoréum* qui lui doit en partie son odeur. Il existe aussi dans les produits de la putréfaction des albuminoïdes.

**Préparation.** — On l'extrait généralement des portions du goudron de houille bouillant de 140 à 200°. On agite mécaniquement ces produits avec une lessive de soude ou un lait de chaux clair en chauffant modérément. Un magma cristallin se dépose, formé de phénates et de combinaisons naphtaliques : en reprenant par 5 à 6 volumes d'eau chaude, la naphtaline se sépare; la liqueur décantée est quelque temps abandonnée à l'action oxydante de l'air; on l'additionne alors d'un peu d'acide chlorhydrique qui précipite d'abord les goudrons, puis on ajoute la totalité de l'hydracide qui met enfin en liberté un mélange de phénol et de crésylol qu'on sèche et sépare par distillation fractionnée. Le phénol passant de 185 à 195° cristallise peu à peu dans le mélange qu'on a distillé. C'est celui qu'on livre au commerce.

**Propriétés.** — C'est une substance confusément cristalline formée d'aiguilles rhombiques incolores, fusibles à 40-41°, mais grâce à l'absorption d'un peu d'eau à l'air humide, apte à fondre à la température ambiante, après être passé à l'état d'hydrate $(C^6H^6O)^2 + H^2O$ qui lui-même peut cristalliser. Le phénol anhydre bout à 180°,5. Sa densité est de 1,065 à 18°. Il est soluble dans 15 parties d'eau et en toutes proportions dans l'alcool dont l'eau ne le précipite pas. Il se dissout dans l'éther et l'acide acétique. Le phénol possède une odeur caractéristique; sa saveur est très caustique. Il attaque l'épiderme, et désorganise les tissus.

L'on a déjà dit que les phénols, et le phénol ordinaire en particulier, forment avec les bases solubles des phénates définis. En s'unissant aux bases alcalines étendues, la molécule $C^6H^5(OH)$ dégage 7,9 calories, soit environ la moitié de la chaleur que dégagent en saturant ces mêmes solutions alcalines les acides monobasiques énergiques.

A chaud la poudre de zinc transforme les vapeurs de phénol en benzine.

On peut éthérifier le phénol au moyen des chlorures acides. Exemples :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5\cdot OH} + \underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O\cdot Cl} = \underset{\text{Benzoate de phényle.}}{C^6H^5\cdot O.C^7H^5O} + HCl$$

ou bien :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5\cdot OH} + PCl^5 = PCl^3O + \underset{\text{Chlorure de phényle.}}{C^6H^5Cl} + HCl$$

On peut même obtenir ainsi des éthers à acides minéraux oxygénés tels que le phosphate triphénylique $PO(OC^6H^5)^3$ qu'on prépare en faisant réagir le chlorure $PCl^5$ sur le phénol en excès (*Jungfleisch*).

Mais l'action directe des acides proprement dits sur le phénol est tout autre. L'acide chlorhydrique ne l'attaque point. L'acide iodhydrique concentré et en excès, chauffé avec lui à 280°, reproduit de la benzine qu'il hydrogénise ensuite. L'acide phosphorique fondu reste absolument sans action sur le phénol. L'acide nitrique en agissant sur lui donne non pas de l'éther nitrique mais des composés nitrés sur lesquels nous reviendrons :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5 \cdot OH} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzO^3H} = \underset{\text{Nitrophénol.}}{C^6H^4(AzO^2) \cdot OH} + H^2O$$

L'acide nitreux s'unit directement au phénol pour former du *nitrosophénol* où le radical (AzO)′ vient remplacer H :

$$C^6H^5(OH) + AzO^2H = H^2O + C^6H^4(AzO)_4OH$$

Ce sont des lamelles brunâtres qui se détruisent en fusant, vers 130°, et que l'hydrogène naissant transforme en paramidophénol $C^6H^4(OH)_1AzH^2_4$.

L'acide sulfurique très concentré donne avec le phénol une série de dérivés acides sulfonés avec $(SO^3H)'$ dans le noyau benzique :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5 \cdot OH} + SO^4H^2 = H^2O + \underset{\text{Acide phénol-sulfoné.}}{C^6H^4(SO^3H) \cdot OH}$$

ou :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5(OH)} + 3SO^4H^2 = 3H^2O + \underset{\text{Acide phénol-trisulfoné.}}{C^6H^2(SO^3H)^3 \cdot OH}$$

On connaît trois *acides phénol-monosulfonés* $C^6H^4(OH)(SO^3H)$ : l'*acide orthophénol-monosulfoné* $C^6H^4(OH)_2SO^3H)_2$ s'obtient en mélangeant poids égaux de phénol et d'acide sulfurique ordinaire, en refroidissant avec soin; après 48 heures on enlève par la baryte l'excès d'acide sulfurique et l'on décompose par l'acide sulfurique le sel barytique soluble. L'acide orthophénol-monosulfoné forme des sels bien cristallisés. C'est un antiseptique énergique dont on a déjà parlé page 121 de ce Volume et dont on peut avantageusement se servir dans tous les cas où l'emploi du phénol est indiqué en médecine. Fondu avec la potasse, cet acide donne de la pyrocatéchine $C^6H^4(OH)^2_{1.2}$.

Lorsqu'on chauffe l'acide précédent à 100 ou 120°, ou bien lorsqu'on laisse échauffer le mélange d'acide sulfurique et de phénol pendant sa préparation, on obtient l'*acide paraphénol-sulfoné* $C^6H^4(OH)_1(SO^3H)_4$ isomère du précédent à peu près dépourvu de propriétés antiseptiques. Il donne de l'hydroquinine $C^6H^4(OH)^2_{1.4}$ lorsqu'on le fond avec la potasse. Le troisième isomère, l'*acide métaphénol-sulfoné* $C^6H^4(OH)_1(SO^3H)_3$ fondu avec les alcalis donne un troisième diphénol, la *résorcine* $C^6H^4(OH)^2_{1.3}$.

L'acide phosphorique anhydre reste absolument sans action sur le phénol.

L'acide carbonique peut s'unir au phénol sous l'influence du sodium, ou de la soude caustique fondante. On obtient ainsi un important acide, l'*acide oxybenzoïque* ou *salicylique* :

$$C^6H^5 \cdot OH + NaOH + CO^2 = C^6H^4(OH)CO^2Na + H^2O$$

Phénol. Soude. Salicylate de soude.

Les anhydrides des acides organiques *polybasiques* éthérifient le phénol mais donnent en même temps, par déshydratation, des corps colorés complexes sur lesquels nous reviendrons.

Les phénates alcalins sont attaqués par les iodures alcooliques. Il se fait des oxydes mixtes de phényle et d'un radical alcoolique gras :

$$C^6H^5 \cdot OK + C^2H^5I = KI + C^6H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5$$

Phénate de potasse. Oxyde de phényle et d'éthyle.

De ces oxydes mixtes, le plus remarquable est l'*anisol* $C^6H^5\text{-}O\text{-}CH^3$ que l'on obtient par une semblable réaction, ou bien en distillant l'*acide anisique* $C^6H^4(OCH^3)_1(CO^2H)_4$ avec de la baryte caustique (*Cahours*). C'est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 152°. Le *phénétol* $C^6H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5$ est l'homologue éthylique de l'anisol. Ces sortes d'éthers phénoliques donnent, comme le phénol, des dérivés chlorés, nitrés, sulfoconjugués, etc.

Par le permanganate de potasse, le phénol est transformé en acide oxalique; par l'acide chromique il donne de la phénoquinone $C^{18}H^{14}O^4$ ou $C^6H^4 < {}^{O\text{-}OC^6H^5}_{O\text{-}OC^6H^5}$, aiguilles rouges, fusibles à 71°, que l'acide sulfureux change en hydroquinone $C^6H^4 < {}^{OH}_{OH}$.

Les vapeurs de phénol passant sur de l'oxyde de plomb produisent l'oxyde de diphénylène $\begin{matrix} C^6H^4 \diagdown \\ \vert \quad\quad O \\ C^6H^4 \diagup \end{matrix}$.

En agissant sur le phénol, un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium fait apparaître un composé cristallisé en paillettes jaunes brillantes, la *quinone perchlorée* $C^6Cl^4(O^2)''$, corps très stable qui se produit dans ces mêmes conditions aux dépens de la plupart des corps aromatiques.

Le chlore et le brome donnent des phénols chlorés ou bromés tels que $C^6H^2Br^3(OH)$ à tendances d'autant plus acides que les produits de substitution ainsi formés sont plus riches en éléments électro-négatifs.

Le phénol distillé avec du sulfure de phosphore se change en *thiophénol* $C^6H^5.SH$.

**Réactions caractéristiques.** — L'action sur le phénol de l'eau de brome, ou mieux du brome en solution dans le bromure de potassium, fait naître un précipité de tribromophénol à peu près insoluble. Cette réaction

très sensible est caractéristique des phénols en général; elle permet même de les doser. Toutefois on hésite encore pour le phénol ordinaire entre les deux formules $C^6H^2Br^3 \cdot OH$ et $C^6H^2Br^3 \cdot OBr$.

Le perchlorure de fer colore en violet les solutions de phénol dans l'eau.

Un copeau de sapin trempé dans une solution aqueuse de phénol, puis humecté d'acide chlorhydrique étendu, se colore en bleu lorsqu'on l'expose au soleil.

Une solution tiède de phénol additionnée du quart de son volume d'ammoniaque et de quelques gouttes de chlorure de chaux, prend une jolie couleur bleue qui augmente peu à peu à l'air et finit par former un précipité.

**Usages du phénol.** — Nous avons parlé, chemin faisant, de quelques matières colorantes dérivées du phénol : les principales sont l'acide picrique, l'aurine et la coralline, sur laquelle nous reviendrons.

Mais le phénol est surtout utilisé comme désinfectant et antiseptique. On en fait en médecine et en chirurgie un usage véritablement abusif. A l'intérieur, en effet, le phénol est toxique, et souvent à doses très faibles pour certains organismes : 2 à 3 grammes tuent un chien. Les phénomènes de cet empoisonnement sont le coma; l'accélération, la petitesse et l'irrégularité du pouls; le refroidissement général, la cyanose. Le meilleur antidote serait, d'après Husemann, le sucrate de chaux.

En chirurgie le phénol est très employé pour laver les plaies; les parties touchées blanchissent grâce à la coagulation des liquides albumineux sous-jacents.

En hygiène, les solutions faibles d'acide phénique sont suffisamment antiseptiques pour enrayer l'évolution des vibrions de la bouche et du vagin, ou paralyser les contages des maladies septiques, mais non pour les détruire à jamais. Dans les cultures ou fermentations ainsi entravées, l'activité des ferments reparaît au bout d'un certain temps.

Chose intéressante, la bactérie de la fièvre typhoïde observée par Eberth se cultive très aisément sur la gélatine phéniquée à 2 p. 1000 : nouvelle preuve de l'antisepticité peu puissante du phénol.

On emploie à l'extérieur les solutions d'acide phénique dans les affections parasitaires de la peau, l'acné, etc.

Dans tous ces cas, il vaudrait mieux recourir à l'emploi de l'*acide orthophénol-sulfoné* quelquefois nommé *aseptol*, aussi actif que le phénol et n'en ayant ni la désagréable odeur, ni la causticité.

Employé à l'intérieur à dose un peu élevée, le phénol donne aux urines des malades une teinte noire à reflets verdâtres qu'augmente encore l'addition d'acide nitrique. Le chlorure ferrique produit dans ces urines une coloration légèrement violacée.

### ACIDE PICRIQUE OU TRINITROPHÉNOL

$C^6H^2(AzO^2)^3\text{-}OH$

Parmi les dérivés du phénol, le *trinitrophénol* (*acide picrique* ou *carbazotique*, *Amer de Welter*, etc.) mérite une mention très spéciale.

En agissant sur le phénol, l'acide nitrique ordinaire donne les nitro- et dinitrophénols $C^6H^4(AzO^2)(OH)$ et $C^6H^3(AzO^2)^2(OH)$. Mais si l'on emploie l'acide fumant, ou mieux si l'on verse goutte à goutte de l'acide nitrique dans du phénol mêlé d'avance d'acide sulfurique (fig. 111), on obtient, après que le dégagement des vapeurs nitreuses qui se forment en petite




Fig. 111. — Préparation industrielle de l'acide picrique.

*b, b, b.* Ballons de verre chauffés au bain de sable. — *c, c, c.* Réservoirs pour le phénol arrivant goutte à goutte dans l'entonnoir de chaque ballon qui a reçu d'avance le mélange d'acides. — *rr'*. Barbotteur en grès pour les gaz qui se forment et s'échappent ensuite dans la cheminée.

quantité est terminé, deux couches dont l'une se prend par le refroidissement en cristaux répondant à la formule $C^6H^2(AzO^2)^3OH$ : c'est l'acide picrique brut. Après égouttage, on le transforme en picrate de soude que l'on fait cristalliser et décompose ensuite par l'acide sulfurique ; l'acide picrique qui se précipite est enfin purifié par une nouvelle cristallisation.

Ce même acide picrique apparaît chaque fois qu'on traite la laine, la soie, l'indigo, le benjoin, etc., par de l'acide nitrique concentré.

A l'état pur, il cristallise en lamelles orthorombiques jaunes, brillantes, solubles à 15° dans 86 parties et à 77° dans 26 parties d'eau. Un milligramme suffit à colorer sensiblement un litre d'eau.

Il se dissout dans l'alcool, l'éther, les acides azotique et sulfurique concentrés. Il fond à 122°,5 et peut même être sublimé, mais il détone avec violence lorsqu'on le chauffe brusquement.

Le trinitrophénol se conduit *comme un acide monobasique*. Son union aux bases dégage à peu près les mêmes quantités de chaleur que celle des acides minéraux puissants, savoir 13,7 calories pour la formation des picrates de potassium ou de sodium.

Le *picrate de potassium* $C^6H^2(AzO^2)^3.OK$ forme des prismes jaunes à reflets métalliques peu solubles dans l'eau; il ne se dissout que dans 14 parties d'eau bouillante. Aussi le trinitrophénol peut-il être regardé comme un réactif précipitant bien les sels de potasse. — Le *picrate de sodium* se dissout dans 12 p. d'eau froide. — Le *picrate d'ammonium*, assez soluble dans l'eau, est fort combustible, comme le fait prévoir sa composition $C^6H^2(AzO^2)^3 \cdot OAzH^4$. — Les *picrates de strontiane ou de baryte* mélangés de nitrate de potasse permettent d'obtenir des poudres d'artifice brûlant avec un très grand éclat à flammes rouges et vertes. On a donné (t. I, p. 476) la composition de la *poudre à picrate pour torpille* (*picrate de potasse et salpêtre*).

Tous les picrates font explosion lorsqu'on les chauffe. Celui de potasse est particulièrement dangereux et a produit de graves accidents.

L'acide picrique donne des composés cristallisés peu solubles dans les solutions benzéniques des hydrocarbures complexes et des phénols.

Lorsqu'on chauffe 1 p. d'acide picrique et 2 de cyanure de potassium dissous dans 9 p. d'eau, on obtient, par refroidissement, une masse de cristaux *disopurpurate* de potasse ou acide picrocyanique $C^8H^5Az^5O^6$. C'est une belle substance rouge pourpre, qui a été employée comme colorant industriel.

Par les agents réducteurs (glucose, sels ferreux, etc.), le trinitrophénol donne successivement l'*amido-dinitrophénol* ou *acide picramique* $C^6H^2(AzH^2)(AzO^2)^2(OH)$, puis par l'acide chlorhydrique et l'étain, une base remarquable, la *picramine*, $C^6H^2(AzH^2)^3OH$.

L'*acide picrique* précipite beaucoup d'alcaloïdes, de leurs solutions même acides.

A cause de son amertume, il a été essayé en médecine contre les fièvres intermittentes. On l'emploie quelquefois frauduleusement pour colorer et donner le goût amer aux bières. Mais c'est surtout comme matière colorante jaune et à l'état de picrates explosifs qu'il est utilisé.

On fait avec l'acide picrique un réactif très sensible pour déceler la

présence de l'albumine, même à l'état de traces, dans les liqueurs de l'économie ; c'est le réactif d'Esbach ainsi composé : *acide picrique* 10 grammes, *acide acétique ordinaire* 30 grammes, *eau* 1000 grammes.

## CRÉSYLOLS

$C^7H^8O$ ou $CH^3$-$C^6H^4(OH)$

Les trois *crésylols* ou *crésols* $CH^3$-$C^6H^4$-OH, ortho, méta, para, prévus par la théorie accompagnent le phénol dans les goudrons de houille et de bois. Ils ont été découverts par MM. Williamson et Fairlie. On peut les obtenir par fusion avec la potasse des acides ortho-, méta- et para-toluéno-sulfonés. Ils possèdent les propriétés générales du phénol ordinaire.

L'*orthocrésol* fond à 31° et bout à 188°. On peut le préparer en traitant l'orthotoluidine $CH^3_1$-$C^6H^4$-$AzH^2_2$ par l'acide azoteux. Fondu avec la potasse, il donne l'acide salicylique ou orthoxybenzoïque :

$$\underset{\text{Orthocrésol.}}{CH^3_1\text{-}C^6H^4\text{-}(OH)_2} + 2KHO = \underset{\text{Salicylate de K.}}{CO^2K_1\text{-}C^6H^4\text{-}OK_2} + H^6$$

Le *métacrésol* $CH^3_1$-$C^6H^4$-$OH_3$ s'obtient soit par les procédés ci-dessus rappelés, soit en traitant le *thymol*, ou *propyl-métacrésol* par l'acide phosphorique anhydre. Fondu avec la potasse il donne l'acide métaoxybenzoïque ; ce phénol est liquide et bout à 200°.

Le *paracrésol* fond à 36° et bout à 199°. La potasse en fusion le transforme en acide *paroxybenzoïque* $CO^2H_1$-$C^6H^4$-$OH_4$.

On rencontre à l'état de sel de potassium dans les urines d'homme, de cheval et de chien l'acide *paracrésol-sulfurique* $SO^2 <^{OH}_{O_1C^6H^4(CH^3)_4}$, qu'il ne faut pas confondre avec *l'acide paracrésol-sulfoné* $CH^3_1$-$C^6H^3(OH)_4$-$SO^3H$ ou $SO <^{OH}_{C^6H^3(CH^3)OH}$. Il est accompagné d'un peu d'acide ortho-crésolsulfurique. Ces acides dérivent directement de l'oxydation des matières albuminoïdes. Ils augmentent sensiblement au cours de certaines maladies telles que l'*érysipèle*, la *scarlatine*, etc.

Les *jaunes d'or* et l'*orange Victoria*, très employés en teinture, sont des dérivés nitrés des crésylols.

### Appendice : LA CRÉOSOTE

La *créosote* est constituée par les phénols du goudron de bois. Pour l'extraire on traite les goudrons par une lessive de potasse, on filtre et met en liberté les phénols par un acide étendu. On dessèche et soumet enfin les huiles à la rectification en ne prenant que les liquides qui

bouillent de 190° à 210°. La créosote n'est donc pas une substance définie, mais un mélange de phénols fort divers, parmi lesquels les plus importants sont : le *phénol* ordinaire, les *crésols*, $C^6H^4(CH^3)(OH)$, le *phlorol* ou dimétylphénol $(CH^3)^2 = C^6H^3.OH$, qui bout à 220° ; le *gaïacol* $CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}OH$ qui bout à 200°, et le *créosol* $CH^3O\text{-}C^6H^3(CH^3).OH$. On y rencontre aussi en petite quantité divers éthers méthyliques du gaïacol, du phlorol et du pyrogallol.

C'est un liquide de couleur jaune, se colorant vite à l'air, très réfringent, d'une odeur aromatique spéciale, incristallisable même à — 11°, d'une densité de 1,04 à 11°,5. La créosote est fort soluble dans l'alcool, les huiles, l'acide acétique concentré, fort peu dans l'eau. Elle se colore en rouge, puis en violet pourpre par l'acide sulfurique dilué. Ses solutions alcooliques donnent avec le perchlorure de fer neutre une belle couleur vert émeraude.

C'est un puissant antiseptique. Elle coagule l'albumine, conserve les corps putrescibles et repousse les insectes. Des viandes placées dans une enceinte créosotée se conservent presque indéfiniment sans prendre d'odeur ni garder, après qu'elles ont été cuites, le goût de fumaison.

En thérapeutique, on a préconisé contre la tuberculose la créosote mélangée à l'huile de foie de morue. On l'emploie pour combattre les douleurs et la carie dentaires. Elle est hémostatique.

Elle est souvent fraudée avec du phénol. Pour s'en assurer on fait bouillir quelques grammes de créosote avec de l'acide nitrique tant qu'il se dégage des vapeurs rouges, on étend d'un peu d'eau et l'on ajoute de la potasse ; il se forme un précipité de picrate de potasse lorsque le phénol existait en trop grand excès dans la créosote.

## THYMOL ET SES DÉRIVÉS

$C^{10}H^{14}O$ ou $C^6H^3 \equiv (C^3H^7_4 \cdot CH^3_1 \cdot OH_3)$

Le *thymol* ou *parapropylmétacrésol* se rencontre mélangé au thymène $C^{10}H^{16}$ et au cymène $C^{10}H^{14}$ dans l'essence de thym dont il forme environ la moitié. On l'a signalé aussi dans l'essence de *ptycholis*, de *monarda punctata*, etc.

Il fut distingué et étudié d'abord par Doveri, puis par Lallemand.

Pour l'obtenir, on agite l'essence de thym avec une lessive faible de soude, et l'on précipite la solution sodique par de l'acide chlorhydrique : le thymol vient surnager en entraînant un peu des carbures de l'essence. On sèche et distille le produit en ne recueillant que la partie qui passe de 225 à 235°. Elle ne tarde pas à cristalliser.

Le thymol forme des tables rhomboïdales striées, un peu troubles, ou des prismes assez volumineux. Son odeur est douce, aromatique et

poivrée; sa saveur est très caustique. Sa densité est de 1,07 à 12°. Il fond à 50° et bout à 230°. L'eau n'en dissout qu'une partie pour 333. Le thymol est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il répond aux réactions générales des phénols. En s'unissant à la soude il forme un thymate $C^{10}H^{13}$-ONa qui par les iodures alcooliques fournit le méthyl- ou l'éthylthymol $C^{10}H^{13}$-O-$C^2H^5$ correspondant à l'anisol $C^6H^5$-O-$CH^3$.

Le thymate sodique traité par l'acide carbonique donne l'*acide thymolique* $C^6H^2(OH)_3(C^3H^7)_4(CH^3)_1(CO^2H)$, comme le phénate de soude donne de l'acide salicylique.

Traité par l'acide phosphorique le thymol se dédouble en propylène et métacrésol :

$$C^6H^3 \begin{cases} C^3H^7_4 \\ CH^3_3 \\ HO_1 \end{cases} = C^6H^4 \begin{cases} CH^3_3 \\ OH_1 \end{cases} + C^3H^6$$

Thymol. Métacrésol. Propylène.

Les dérivés sulfoconjugués du thymol donnent par les oxydants des composés quinoniques.

Le perchlorure de phosphore convertit le thymol en cymène chloré qui par hydrogénation se transforme en paracymène du camphre $C^6H^4(CH^3)_1(C^3H^7)_4$.

*Le thymol* est un puissant antiseptique fort employé en thérapeutique.

**Carvacrol** ou **Cymophénol.** — C'est un isomère du thymol qui répond à la constitution $C^6H^3(C^3H^7)_4(CH^3)_1(OH)_2$. Il est contenu dans l'essence d'origan. On peut le produire aussi lorsqu'on chauffe le camphre avec de l'iode. C'est une huile épaisse bouillant à 237°.

**Carvol.** — Le carvol est encore un isomère du thymol. On le trouve dans l'*essence de cumin* et d'*anethum graveolens* mélangé avec un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$. Il bout à 225°. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide phosphorique il se change en carvacrol.

## (B) — PHÉNOLS NAPHTYLÉNIQUES, ANTHRACÉNIQUES, ETC.

### NAPHTYLOLS

$C^{10}H^7(OH)$

Lorsqu'on traite les naphtaline-sulfonates alcalins α ou β par de la potasse fondante, on substitue l'oxhydrile OH à $SO^3H$ et de ce remplacement dérivent les naphtylols ou naphtols α et β, composés doués des propriétés générales des phénols.

**Naphtylol-α.** — Il cristallise en aiguilles fusibles à 94°, bouillant à 279°. Leur densité est de 1,224 à 4°. Ce corps est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Traité par l'acide nitrique, le naphtylol-α donne un dinitronaphtylol d'un pouvoir colorant très intense qui porte le nom de *jaune d'or, jaune de Martius* ou de *Manchester*.

**Naphtylol-β.** — Il forme des lamelles brillantes fusibles à 123°, bouillant à 285°, d'une densité de 1,217 à 4 degrés.

La *rocelline*, substance tinctoriale analogue à l'orseille, provient de l'action du dérivé azoïque de l'acide sulfonaphtylamique sur le naphtylol-β.

Les naphtylols ont été essayés en thérapeutique.

### ANTHROL ET ANTHRANOL

$C^{14}H^9\text{-}OH$

Ces deux phénols dérivent de l'anthracène comme les précédents de la naphtaline et s'obtiennent par la même réaction.

L'*anthrol-α* $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown CH \diagup \end{matrix} C^6H^3\text{-}OH$ forme de longues aiguilles jaunes qui se dissolvent dans l'alcool, l'éther et la benzine, fort peu dans l'eau; solubles dans les alcalis; oxydables à l'air.

L'*anthrol-β* est en prismes jaunâtres, un peu plus soluble que le précédent dans l'alcool.

L'*anthranol* $C^6H^4 < \begin{matrix} C(OH) \\ CH \end{matrix} > C^6H^4$ donne des aiguilles fusibles à 163-170° qui ne se dissolvent que difficilement et à chaud dans les alcalis.

---

## TRENTE-DEUXIÈME LEÇON

PHÉNOLS BIVALENTS : PYROCATÉCHINE; RÉSORCINE; HYDROQUINONE; ORCINE. DIOXYNAPHTALINES ET DIOXANTHRACÈNES. — FLUORESCÉINE; ÉOSINE.

On a donné (p. 432) la liste, la constitution, les points d'ébullition et de fusion des principaux phénols bivalents. On sait qu'ils dérivent des hydrocarbures aromatiques par substitution de 2OH à 2H dans le noyau benzénique, naphtylénique, etc. On a aussi indiqué (p. 428) les réactions générales qui permettent de passer des hydrocarbures ou des *acides-phénols* aux phénols polyvalents. Ainsi l'on a par fusion avec la potasse :

$$\underset{\text{Acide phénol-sulfoné.}}{C^6H^4(OH)SO^3H} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Phénol bivalent.}}{C^6H^4(OH)^2} + SO^3KH$$

ou

$$\underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C^6H^3\equiv(OH)^2CO^2H} + 2KHO = \underset{\text{Carbonate de K.}}{K^2CO^3} + H^2O + \underset{\text{Pyrocatéchine.}}{C^6H^4(OH)^2}$$

Les diphénols présentent, comme en *duplicata*, toutes les réactions des phénols.

Ils s'unissent aux alcalis pour donner des phénates. Cette union dégage des quantités variables de chaleur qui permettent de distinguer les diphénols ortho, méta et para. En effet, en s'unissant à une première, 2^e et 3^e molécule NaHO en solution étendue

| | | |
|---|---|---|
| | | Cal. |
| la *pyrocatéchine*, $C^6H^4(OH)^2_{1.2}$ donne : | 1^er NaHO. . . | 6,26 |
| | 2^e NaHO. . . | 1,40 |
| | 3^e et 4^e NaHO. . . | 0,60 |
| | *Quantité de chaleur totale*. . . | 8,26 |
| | | Cal. |
| la *résorcine*, $C^6H^4(OH)^2_{1.3}$ donne : | 1^er NaHO. . . | 8,22 |
| | 2^e NaHO. . . | 7,35 |
| | 3^e et 4^e NaHO. . . | 0,70 |
| | *Quantité de chaleur totale*. . . | 16,27 |
| | | Cal. |
| l'*hydroquinone*, $C^6H^4(OH)^2_{1.4}$ donne : | 1^er NaHO. . . | 8,00 |
| | 2^e NaHO. . . | 6,36 |
| | 3^e et 4^e NaHO. . . | 1,20 |
| | *Quantité de chaleur totale*. . . | 15,56 |

Ces importantes constatations, dues à MM. Berthelot et Werner, démontrent :

1° Que les fonctions, aussi bien que les valences des substances que l'on considère, et plus particulièrement chez les phénols, sont en quelque degré déterminées par les conditions où l'on place les corps réagissants. Ainsi l'*hydroquinone* en solution est trivalente ou tribasique, en ce sens qu'elle s'unit à 3 molécules d'un alcali, la troisième basicité développant encore une quantité de chaleur qui répond à celle de la formation d'un alcoolate; *au contraire l'hydroquinone n'est que bivalente si l'on considère la composition de l'hydroquinonate sodique cristallisé* $C^6H^4(ONa)^2$.

2° Si l'on s'adresse à un orthophénol, la chaleur qu'il dégage par son union à la première molécule d'alcali est presque la totalité de celle qu'il dégagera en s'unissant à tout l'alcali possible, et cette quantité totale de chaleur dépasse peu celle d'un phénol monovalent (7,9 Cal. pour le phénol ordinaire).

3° Au contraire, pour les diphénols des séries *méta* ou *para*, les deux premières molécules de base dégagent approximativement la même quantité de chaleur; elle est à peu près égale pour chacune à celle que dégagent ces mêmes bases en s'unissant à un phénol monovalent.

Les mêmes remarques ont été faites pour les triphénols : les orthotriphénols dégagent moins de chaleur que ceux où les oxhydriles sont éloignés les uns des autres.

## PYROCATÉCHINE

$C^6H^6O^2$ ou $C^6H^4=(OH)^2_{1.2}$

La *pyrocatéchine* fut découverte par Reinsch en distillant le cachou, de là son nom. Généralement elle se produit par distillation pyrogénée des tannins spéciaux qui verdissent les sels de fer. Elle existe dans certains kinos et dans les feuilles de vigne vierge. La fusion du benjoin avec la potasse; la distillation sèche de l'acide quinique; la décomposition par la chaux, ou même par la chaleur, de l'acide protocatéchique; l'action de l'eau à 220° sur la cellulose; mais surtout la fusion avec la potasse de l'acide orthophénolsulfonique aussi bien que de l'orthochloro- ou ortho-iodophénol, fournissent encore la pyrocatéchine.

Pour la préparer on distille avec de la ponce, dans un courant d'acide carbonique, le cachou ou mieux les *catéchines* sortes de phénols complexes qui forment la partie la moins soluble de ces cachous. Le produit de cette distillation sèche placé dans le vide, dépose d'abord une résine qu'on sépare; on rectifie le reste entre 220 et 250°. L'on peut obtenir aussi la pyrocatéchine en chauffant à 190° avec de l'acide iodhydrique, le gaïacol de la créosote de hêtre $C^6H^4(OCH^3)(OH)$. Il suffit de prendre les portions de cette créosote qui bouillent de 196 à 205°. On obtient ainsi de l'iodure de méthyle et de la pyrocatéchine qui distille vers 240°. On la purifie par cristallisations dans la benzine.

Elle cristallise en lamelles rectangulaires fort solubles dans l'eau et dans l'alcool, moins solubles dans l'éther et la benzine. Sa saveur est amère. Elle fond à 104° et bout à 240°. Elle est neutre aux papiers de tournesol. La lumière brunit ses dissolutions.

Elle donne avec les bases des phénates instables qui s'oxydent à l'air.

La pyrocatéchine réduit les solutions des métaux nobles, ainsi que la liqueur cupropotassique.

Avec les sels de cuivre elle donne une coloration verte passant au violet; avec les sels ferriques bien neutres elle se colore d'un beau vert virant au violet par les carbonates alcalins.

Traitée à 140° par un mélange d'anhydride phtalique et d'acide sulfurique elle se transforme en *alizarine :*

$$\underset{\text{Anhydride phtalique.}}{C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} O} + C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} = \underset{\text{Alizarine.}}{C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C^6H^2 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}} + H^2O$$

Cette intéressante synthèse, sur laquelle nous reviendrons, détermine à

la fois la constitution de l'alizarine et ses rapports avec la pyrocatéchine et l'anthracène.

L'éther diméthylique de la pyrocatéchine $C^6H^4 < {OCH^3 \atop OCH^3}$ est le *vératrol* qui se produit dans la distillation sèche, en présence des alcalis, de l'acide vératrique $C^9H^{10}O^4$ ou $C^6H^3(CO^2H)(OCH^3)^2$.

## RÉSORCINE

$C^6H^6O^2$ ou $C^6H^4=(OH)^2_{1.3}$

Elle a été découverte par Hlassiwetz et Barth dans les produits de la fusion du galbanum, de l'assa-fœtida, du sagapenum, de la gomme ammoniaque, etc., avec les alcalis. Sa synthèse a été faite par Kœrner en fondant le para-iodophénol avec la potasse, réaction dans laquelle il devrait théoriquement se faire de l'hydroquinone (1.4). On peut obtenir aussi la résorcine en soumettant à l'action de la soude fondante les acides para- et métabenzine disulfonés ; c'est la méthode industrielle.

Elle forme des aiguilles ou de beaux cristaux rhomboïdaux tabulaires, souvent un peu rougeâtres, d'une densité de 1,272 à 15°, fusibles à 110°, bouillant à 276°,5. La résorcine est fort soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone. Elle est neutre aux papiers colorés. Sa saveur, très désagréable, est douceâtre, nauséeuse et amère.

Elle se combine faiblement aux alcalis, à l'ammoniaque et à l'acide sulfurique.

L'acide azotique forme aisément des *nitro-résorcines*. La *trinitrorésorcine* $C^6H(AzO^2)^3(OH)^2_{1.3}$ est une belle matière jaune qui se produit lorsqu'on attaque par l'acide nitrique diverses gommes résines. En se réduisant elle donne la *triamidorésorcine* $C^6H(AzH^2)^3(OH)^2_{1.3}$.

En solutions neutres la résorcine traitée par une trace de sel ferrique se colore en beau violet. Elle réduit le réactif cupropotassique et l'azotate d'argent ammoniacal.

C'est un antiseptique aussi puissant que le phénol sans en avoir la causticité ; aussi l'emploie-t-on volontiers en médecine en badigeonnages sur la peau dans les maladies parasitaires, l'acné, l'herpès, etc., et en injections dans le canal de l'urèthre contre la blennorrhagie.

Chose remarquable, la résorcine tend, sous l'influence des déshydratants, à perdre de l'hydrogène benzénique en donnant naissance à des *acétones-phénols* découverts par Baeyer. Ainsi avec l'acide acétique en présence de l'acide sulfurique, l'on a :

$$\underset{\text{Résorcine.}}{(OH)^2=C^6H^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{OH-CO-CH^3} = \underset{\text{Résacétophénone.}}{(OH)^2=C^6H^3-CO-CH^3} + H^2O$$

Avec l'anhydride phtalique $C^6H^4 < {CO \atop CO} > O$ on devrait ainsi pouvoir

obtenir la dirésophtalophénone ou $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CO - C^6H^3(OH)^2 \\ CO - C^6H^3(OH)^2 \end{smallmatrix}$, ptalophénone ou *phtaléine* de la résorcine, comme M. Baeyer a nommé ces corps : mais l'on ne connaît que l'anhydride spécial de cette phénone, la *fluorescéine* $C^{20}H^{12}O^5$. Nous y reviendrons à propos de l'acide phtalique (*Leçon* 38<sup></sup>e).

## HYDROQUINONE

$$C^6H^6O^2 = C^6H^4(OH)^2_{1.4}$$

Elle fut découverte par Wöhler qui l'obtint dans la distillation sèche de l'acide quinique, puis par l'action des agents réducteurs sur la quinone, produite elle-même en oxydant l'acide quinique. L'hydroquinone apparaît aussi dans le dédoublement, sous l'influence de l'*émulsine* ou des acides étendus, de l'*arbutine* glucoside des feuilles de busserole :

$$\underset{\text{Arbutine.}}{C^{12}H^{16}O^7} + H^2O = \underset{\text{Hydroquinone.}}{C^6H^6O^2} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

On la prépare généralement aujourd'hui en partant de l'aniline. On dissout 1 partie de cette base dans un mélange, refroidi à 0°, de 30 parties d'eau et de 8 d'acide sulfurique, on y introduit petit à petit 2,5 parties de bichromate de potassium en évitant avec soin toute élévation de température. Il se fait d'abord du *noir d'aniline*, qui se redissout ensuite en donnant une liqueur brune contenant la quinone. On filtre et traite cette solution par l'acide sulfureux qui change la quinone en hydroquinone ; enfin on épuise la liqueur par l'éther qui, par évaporation abandonne l'hydroquinone. La réaction est la suivante :

1° $$2\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5\text{-}AzH^2} + 7O = 2\underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4O^2} + 3H^2O + Az^2$$

2° $$\underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4O^2} + 2H^2O + \underset{\text{Acide sulfureux.}}{SO^2} = \underset{\text{Hydroquinone.}}{C^6H^6O^2} + SO^4H^2$$

L'hydroquinone est une substance incolore, cristallisant par dissolution en prismes orthorhombiques, et par sublimation en prismes rhomboïdaux obliques. Sa densité est de 1.326. Elle est sans odeur, de saveur douceâtre, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle fond à 177° et se sublime facilement.

Comme tous les phénols, elle s'unit aux bases alcalines et terreuses.

Brusquement chauffée, elle se transforme en *quinone* $C^6H^4O^2$ et *quinhydrone*, substance formée d'aiguilles vertes à éclat métallique, qui constitue une combinaison de quinone et d'hydroquinone.

C'est à l'état de quinhydrone que l'hydroquinone est réduite par le chlore, l'azotate d'argent, et surtout par le chlorure ferrique. D'autres agents oxydants la transforment en quinone.

La solution aqueuse d'hydroquinone colore en jaune l'acétate cuivrique et en précipite à chaux de l'oxyde cuivreux.

L'*hydroquinone-phtaléine* s'obtient comme la fluorescéine $C^{20}H^{12}O^5$, dont elle est isomère ; elle se dissout en violet dans les alcalis.

### ORCINE ET SES DÉRIVÉS TINCTORIAUX

$$C^7H^8O^2 \text{ ou } (CH^3)_1-C^6H^3=(OH)^2_{3.5}$$

Ce phénol très intéressant par les belles matières colorantes qui en dérivent, fut découvert par Robiquet en 1829, puis étudié par Stenhouse et par M. de Luynes. Sa synthèse fut réalisée par MM. Vogt et Henninger en fondant avec la potasse l'acide méta-chlorocrésylsulfoné (3-5-1).

Généralement on l'extrait des lichens tinctoriaux ainsi qu'il a été dit à propos de la préparation de l'érythrite (t. II, p. 258). Après purification et cristallisation dans la benzine et dans l'eau, l'orcine forme des prismes rhomboïdaux obliques, répondant à la formule $C^7H^8O^2 + H^2O$. Elle est incolore, mais se colore facilement à l'air ; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther : son goût est sucré et désagréable. Dans le vide elle devient anhydre. Elle fond à 86° et bout à 280-287°, mais elle se sublime bien avant de bouillir.

L'orcine est neutre aux papiers. Elle s'unit aux alcalis en dégageant 8.2 calories pour la première molécule de base, et 7 calories pour la seconde à la façon des diphénols méta et para (V. p. 444).

Sa solution dans l'eau n'est pas précipitée par l'acétate de plomb neutre, le sublimé, le tanin, mais bien par le sous-acétate de plomb et le perchlorure de fer. L'azotate d'argent n'est réduit par l'orcine qu'en présence de l'ammoniaque.

Le brome produit dans les solutions d'orcine un précipité de tribromorcine $C^7H^5Br^3O^2$.

**Orcéine.** — Une solution d'orcine dans l'éther s'unit au gaz ammoniac pour former une combinaison ammoniacale, incolore si l'on opère à l'abri de l'air, l'*orcine-ammoniaque* $C^7H^8O^2,AzH^3$ ; mais si l'on agit en présence de l'oxgène, si par exemple l'on expose l'orcine à l'air aux vapeurs d'ammoniaque on obtient une matière colorante rouge incristallisable, l'*orcéine* $C^7H^7AzO^3$ qui se forme suivant l'équation :

$$C^7H^8O^2 + AzH^3 + 3O = C^7H^7AzO^3 + 2H^2O$$

L'orcéine est peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool ; elle se décolore par l'hydrogène naissant et se recolore à l'air.

Suivant Liebermann, l'orcéine ne répondrait pas à la formule $C^7H^7AzO^3$, mais serait composée des deux substances $C^{14}H^{12}Az^2O^5$ et $C^{14}H^{13}AzO^4$.

**Orseille.** — L'orseille du commerce doit son pouvoir tinctorial à

l'orcéine et autres matières analogues mal définies qui l'accompagnent. Elle s'obtient elle-même en traitant les lichens à orseille (t. II, p. 258) par la chaux ou l'ammoniaque, qui dissolvent les acides colorigènes : l'*acide érythrique* ou *érythrine* $C^{20}H^{22}O^{10}$ et l'*acide lécanorique* $C^{16}H^{14}O^{7}$. On précipite, par l'acide chlorhydrique, ces deux acides de leur combinaison calcaire. En ajoutant de l'ammoniaque au précipité ainsi produit, exposant à l'air et réchauffant un peu, l'on obtient l'orseille, dont les nuances varient du violet rouge au grenat.

La *teinture de tournesol* est une orseille que l'on prépare en traitant à l'air les mêmes lichens tinctoriaux par l'ammoniaque en présence des carbonates alcalins, séparant les produits rouges qui se forment d'abord, puis desséchant en présence d'un excès de carbonate de chaux ou de gypse la matière colorante qui prend alors naissance.

Voici comment nous procédons pour obtenir, au laboratoire, le tournesol doué de toute la sensibilité qu'il comporte. Après avoir mis 24 heures à digérer dans l'eau les pains de tournesol du commerce on filtre et à la liqueur on ajoute de l'acide oxalique jusqu'à franche acidité ; on neutralise exactement par de l'eau de chaux, on filtre encore, on acidule très légèrement la liqueur par de l'acide sulfurique étendu, et on l'évapore au bain-marie. Le résidu pâteux est mis à digérer avec l'alcool à 65° cent. qui s'empare de la matière colorante et l'abandonne par évaporation. Cette teinture doit être alcalinisée ou acidulée faiblement par de la *potasse* ou de l'*acide sulfurique* pour fabriquer le *papier de tournesol* des chimistes qui doit se faire avec du bon papier *collé*. Ainsi préparé, il est d'une extrême sensibilité.

**Homopyrocatéchine** $CH^{3}_{1}\text{-}C^{6}H^{3}{=}(OH)^{2}_{3.4}$. — C'est un isomère de l'orcine. Son éther monométhylique ou *créosol* $CH^{3}\text{-}C^{6}H^{3}{\equiv}(OCH^{3})(OH)$ forme une grande partie du goudron de bois.

**Méthylorcine.** — La β-*orcine* ou *méthylorcine* $(CH^{3})^{2}{=}C^{6}H^{2}{=}(OH)^{2}$ se prépare comme l'orcine avec l'*acide* β-*érythrique* contenu dans le *rocella fusciformis*. Elle fond à 163° et bout à 290°. C'est un isomère de l'hydrophlorone et de la xylorcine.

### DIPHÉNOLS NATHTYLÉNIQUES ET ANTHRACÉNIQUES.

**Diphénols naphtyléniques.** — On prépare les deux *hydronaphtoquinones* isomères $C^{10}H^{6}(OH)^{2}_{\alpha\ \text{et}\ \beta}$ en faisant agir les réducteurs sur chacune des *naphtoquinones* α et β. Le dérivé α est soluble dans l'eau bouillante et fond à 176°.

La fusion avec la potasse des *acides naphtaline-disulfonés* α et β donne aussi des oxynaphtols $C^{10}H^{6}(OH)^{2}_{\alpha\ \text{et}\ \beta}$ solubles dans l'alcool et l'éther, fort peu dans l'eau, s'unissant aux alcalis et s'oxydant ensuite à l'air.

**Diphénols anthracéniques.** — On connaît deux dioxyanthracènes $C^{14}H^{8}(OH)^{2}$.

1° Le *chryzazol*, qui s'obtient en fondant avec la potasse l'acide *α-anthracène-disulfonique*. Il forme des aiguilles jaunes, très solubles dans l'alcool avec une belle fluorescence bleue; ses dissolutions verdissent par le chlorure ferrique.

2° Le *rufol*, qui se prépare par la même méthode avec l'*acide β-anthracène-disulfonique*.

---

# TRENTE-TROISIÈME LEÇON

PHÉNOLS TRIVALENTS : PYROGALLOL ; PHLOROGLUCINES — TRIPHÉNOLMÉTHANE ; AURINE ; ACIDE ROSOLIQUE — TRIOXYNAPHTALINE.

On ne connaît que peu de phénols trivalents, c'est-à-dire pouvant jouer successivement trois fois la fonction phénolique. Les principaux sont le *pyrogallol* et les *phloroglucines*.

On obtient les triphénols par les méthodes ordinaires. Généralement on fond avec la soude les acides chlorophénolsulfonés, ou phénoldisulfonés, ou bien on recourt à la distillation directe et mieux encore à la fusion avec les alcalis de certains acides naturels contenant 3OH phénoliques tels que l'acide gallique $C^{6}H^{2}(OH)^{3}CO^{2}H$, ou les composés suivants plus complexes encore : tannins, quercétine, phloridzine, catéchines, esculétine, etc.

On a donné (p. 432) la liste des phénols trimoléculaires.

En s'unissant à la soude, une molécule de ces phénols trivalents ne produit pas les mêmes quantités de chaleur pour chacune des substitutions d'un atome du métal alcalin à l'hydrogène des OH phénoliques. Ainsi :

| | | Cal. |
|---|---|---|
| Pyrogallol | + 1er NaOH donne. . . . . . | 6,40 |
| — | + 2e NaOH — . . . . . . . | 6,37 |
| — | + 3e NaOH — . . . . . . . | 1,02 |
| | *Chaleur totale dégagée*. . . . . | 13,80 |

| | | Cal. |
|---|---|---|
| Phloroglucine | + 1er NaOH donne. . . . . . | 8,35 |
| — | + 2e NaOH — . . . . . . . | 8,39 |
| — | + 3e NaOH — . . . . . . . | 1,54 |
| | *Chaleur totale dégagée*. . . . . | 18,27 |

Comme on le voit, l'action sur ces phénols de la 3e molécule NaOH dégage la quantité de chaleur qui résulterait de la combinaison de cet alcali à un alcool proprement dit. En solution aqueuse ces phénols se comportent donc comme des *diphénolalcools* (*Berthelot et Werner*).

## PYROGALLOL

$C^6H^6O^3$ ou $C^6H^3(OH)^3_{1.2.3}$

Scheele fait pour la première fois mention de ce corps qu'il confondit avec l'acide gallique. Gmelin l'en distingua plus tard. Braconnot et Pelouze établirent sa composition. Lautemann en fit le premier la synthèse en traitant l'acide salicylique biiodé par de l'oxyde d'argent :

$$\underset{\text{Acide biiodosalicylique.}}{C^6H^2I^2(OH)(CO^2H)} + Ag^2O + H^2O = \underset{\text{Pyrogallol.}}{C^6H^3(OH)^3} + CO^2 + 2AgI$$

D'autre part on obtient le pyrogallol en quantité presque théorique en chauffant pendant 2 ou 3 heures à 200° de l'acide gallique avec deux à trois fois son poids d'eau, ou bien en le distillant avec précaution dans un courant d'acide carbonique :

$$C^6H^2(OH)^3(CO^2H) = CO^2 + C^6H^3(OH)^3$$

Les acides chlorophénoldisulfonés fondus avec la potasse fournissent aussi du pyrogallol.

Ces réactions établissent à la fois la constitution du pyrogallol et ses relations avec l'acide gallique.

Le pyrogallol se présente en aiguilles blanches, légères, d'une densité de 1,45, fusibles à 115° et se sublimant vers 210° ; une partie brunit toutefois à cette température et se transforme en *métagallol* $C^6H^4O^2$ ou $C^6H^6O^3 - H^2O$.

Le pyrogallol est soluble dans 2,5 parties d'eau à 12° : cette solution brunit à l'air. Il est moins soluble dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est fort amère. En présence de la potasse en excès, les solutions de pyrogallol deviennent noires en absorbant rapidement l'oxygène de l'air (*Chevreul*) et dégageant une trace d'oxyde de carbone.

Le pyrogallol ne décompose pas les carbonates, mais, si l'air intervient, l'oxygène est absorbé, et il se fait de l'acide carbonique.

Oxydé par l'acide chromique, il donne la *pyrogalloquinone* $C^{18}H^{14}O^8$ ainsi qu'une belle matière colorante rouge la *purpurogalline* $C^{20}H^{16}O^9$.

Le brome fait naître dans ses solutions aqueuses un précipité de pyrogallol tribromé.

On connaît les éthers éthyliques, $C^6H^3(OH)^2(OC^2H^5)$ et $C^6H^3(OH)(OC^2H^5)^2$, ainsi que divers dérivés nitrés ou sulfonés du pyrogallol.

Il s'unit aux aldéhydes et aux acétones, surtout en présence des déshydratants, pour former des combinaisons complexes.

Les solutions de pyrogallol se colorent à l'air, par le sulfate ferreux en bleu indigo, par le sulfate ferrique en rouge. Elles bleuissent puis brunissent sous l'influence de l'eau de chaux. Elles réduisent la liqueur cupropotassique et les sels des métaux précieux, surtout si ces derniers ont reçu l'impression de la lumière; de là l'usage qu'on fait en photographie du pyrogallol comme révélateur de l'image. (Voir t. I[er]; p. 622.)

Le pyrogallol est très vénéneux. A la dose de quelques décigrammes, il détermine des phénomènes graves, analogues à ceux que produit le phosphore; il semble agir en enlevant l'oxygène du sang. On l'a toutefois employé en badigeonnages contre les maladies de la peau, mais on a constaté des accidents mortels. Son pouvoir antiseptique est considérable. Une solution au 100[e] conserve bien les tissus et membranes animales. Il tue les bactéries et enlève rapidement toute odeur aux substances putrides.

## PHLOROGLUCINES

$C^6H^6O^3$ ou $C^6H^3(OH)^3$

Un isomère du pyrogallol fut découvert par Hlasiwetz en fondant avec de la potasse la *phlorétine*, produit de dédoublement de la phloridzine, qui est elle-même une sorte de tannin extrait de l'écorce de pommier. Le phloroglucine doit son nom à cette origine. La réaction qui la produit est la suivante :

$$\underset{\text{Phlorétine.}}{C^{15}H^{14}O^5} + H^2O = \underset{\text{Phluoglucine.}}{C^6H^6O^3} + \underset{\text{Acide phlorétique.}}{C^9H^{10}O^3}$$

Depuis, en faisant agir la potasse fondante sur la quercétine, le morin, les catéchines, le kino, le sang-dragon, le rouge de ratanhia, l'extrait de bois jaune, les matières colorantes des vins rouges, etc., on a obtenu des substances douées des propriétés générales et de la composition de la phloroglucine, mais plusieurs ne sauraient être considérées comme identiques entre elles.

On obtient encore, dit-on, une phloroglucine en chauffant la résorcine (1 p.) avec l'hydrate de soude (6 p.) tant qu'il se dégage de l'hydrogène. On reprend par l'eau acidulée, on filtre et l'on agite avec de l'éther qui dissout et laisse cristalliser ce corps.

Les propriétés des phloroglucines sont les suivantes. Elles sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; leur saveur est légèrement sucrée ou très sucrée; elles cristallisent bien, généralement avec de l'eau d'hydratation; elles s'unissent aux alcalis en dégageant 16 à 18 calories. Leurs solutions alcalines s'oxydent et se colorent rapidement à l'air.

Les sels métalliques, à l'exception du sous-acétate de plomb, ne les précipitent pas. Les sels des métaux nobles et le réactif cupropotassique sont réduits par elles à chaud.

On connaît des tribromo- et trinitro-phloroglucines. On a préparé aussi leurs éthers triéthyliques.

Voici les caractères différentiels de chacune des phloroglucines isomères :

**Œnoglucine et résoglucine.** — Ces deux corps paraissent identiques ; on les obtient par fusion des matières colorantes des vins, de la résorcine ou du phénol, avec la soude. L'œnoglucine fond à 208°,5 (*A. Gautier*). Elle est très douce au goût. Ses cristaux répondent à la composition $C^6H^6O^3 + 2H^2O$. Elle ne se colore pas sensiblement par les sels de fer.

**Querciglucine.** — Elle s'obtient en fondant la quercétine avec la potasse. La formule de son hydrate est $3C^6H^6O^3 + 2H^2O$. Elle fond à 174°. Son goût est à peine sucré. Elle ne se colore pas par les sels ferriques.

**Phloroglucine de la phloridrine.** — Elle fond à 220° et se colore en rouge violacé foncé par les sels ferriques (*Hlasiwetz*). Celle de la maclusine fond à 218° (*Herzig*). Baeyer a donné 218° pour point de fusion de la phloroglucine de synthèse préparée avec l'éther malonique.

**Isophloroglucine.** — Elle a été obtenue par Rochleder en fondant le tannin du griottier avec la potasse ; elle paraît être très rapprochée, peut-être identique de l'œnoglucine. Elle ne se colore pas en violet par le perchlorure de fer et se teinte à peine en solution alcaline. Elle est en partie sublimable. (Voir au sujet des *phloroglucines A. Gautier. Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 582.)

## TRIOXYNAPHTALINE

$C^{10}H^8O^3$ ou $C^{10}H^5(OH)^3$

La trioxynaphtaline ou dioxynaphtol est à la naphtaline ce que le pyrogallol est à la benzine. On l'obtient en réduisant l'oxynaphtoquinone $C^{10}H^6O^3$ par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Elle forme des aiguilles jaunes, moins solubles dans l'eau que dans l'alcool et l'éther. La potasse la dissout ; elle s'oxyde alors aussitôt à l'air.

Le dioxynaphtol est un réducteur énergique.

## TRIPHÉNOLMÉTHANE ET CRÉSYLOLDIPHÉNOLMÉTHANE

$$CH \equiv (C^6H^4.OH)^3 \quad \text{et} \quad CH \begin{cases} (C^6H^4.OH)^2 \\ (C^6H^3.CH^3.OH) \end{cases}$$

## AURINE ET ACIDE ROSOLIQUE

Les deux triphénols dont nous donnons ici les formules sont surtout intéressants par leurs relations avec plusieurs familles de matières

colorantes importantes : les *rosanilines*, l'*aurine*, l'*acide rosolique*.

Le *triphénolméthane* ou *leucaurine* dérive théoriquement du triphénylméthane $CH \equiv (C^6H^5)^3$ (V. p. 417) par substitution de 3OH à 3H. Comme le *crésylol-diphénolméthane* dérive de $CH \equiv (C^6H^5)^2(C^7H^7)$.

Mais en réalité, on obtient ces phénols trivalents en réduisant par l'hydrogène naissant deux belles matières colorantes, l'*aurine* et l'*acide rosolique* que nous allons faire connaître.

**Aurine** $C^{19}H^{14}O^3$. — L'aurine s'obtient en faisant agir l'acide oxalique sec (7 p.) sur le phénol (10 p.) en présence de l'acide sulfurique (5 p.) (*J. Persoz*) ; on chauffe jusqu'à solidification. Le résidu, insoluble dans l'eau, cristallise dans un mélange d'alcool et d'acide acétique.

La production de cette substance complexe se fait en deux phases : dans la première, parait prendre naissance un terme de passage si instable qu'on n'a pu l'isoler encore, le *triphénolcarbinol* correspondant au triphénylcarbinol connu $(C^6H^5)^3 \equiv COH$) :

$$1° \quad \underset{\text{Phénol.}}{3C^6H^5(OH)} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + SO^4H^2 = \underset{\text{Triphénolcarbinol hypothétique.}}{(C^6H^4 \cdot OH)^3 \equiv COH} + CO^2 + SO^2 + 3H^2O$$

Dans la deuxième phase, le triphénolcarbinol, qui semble se former d'abord, perd $H^2O$ sous l'influence de l'acide sulfurique en excès et laisse son anhydride, l'*aurine* :

$$2° \quad \underset{\text{Triphénolcarbinol hypothétique.}}{(C^6H^4 \cdot OH)^2 = C(OH) - C^6H^4 \cdot OH} = H^2O + \underset{\text{Aurine}}{(C^6H^4 \cdot OH)^2 = \underbrace{C - C^6H^4 \cdot O}}$$

La constitution de l'aurine est bien celle que nous indiquons ici : en effet, sous l'influence de l'hydrogène naissant que donne un mélange de zinc et de soude, elle se transforme en *triphénolméthane* $(C^6H^4 \cdot OH)^2 = CH - C^6H^4 \cdot OH$, corps incolore, peu soluble dans l'eau, oxydable, et se colorant à l'air *en reproduisant l'aurine par oxydation.*

D'autre part, si l'on nitre le triphénylméthane $CH \equiv (C^6H^5)^3$, on obtient le composé $CH \equiv (C^6H^4 - AzO^2)^3$ ; ce corps, réduit au moyen de l'hydrogène naissant qui remplace les $AzO^2$ par des $AzH^2$, donne une triamine que l'oxydation change ensuite en *pararosaniline* $(C^6H^4 - AzH^2)^3 \equiv CHO$. Enfin celle-ci peut être transformée en aurine grâce à l'acide nitreux qui remplace, on le sait, les $AzH^2$ par des OH :

$$\underset{\text{Pararosaniline.}}{(C^6H^4 \cdot AzH^2)^2 = CHO - (C^6H^4 \cdot AzH^2)} + \underset{\text{Acide nitreux.}}{3AzO^2H} = 4H^2O + \underset{\text{Aurine.}}{(C^6H^4 \cdot OH)^2 = \underbrace{C - C^6H^4 \cdot O}} + 6Az$$

Ces importantes réactions établissent donc la nature et la constitution de l'aurine en même temps que ses rapports avec la pararosaniline et le triphénolméthane.

L'aurine forme des cristaux rouge sombre à reflets mordorés, infusibles à 220°, température à laquelle cette substance s'altère.

Elle se dissout dans les alcalis en rouge vif; les acides décolorent ces solutions.

Chauffée avec de l'ammoniaque aqueuse au-dessus de 120°, elle donne une belle matière colorante rouge qui n'est autre que la pararosaniline.

**Acide rosolique.** — L'acide rosolique ou coraline jaune est le diphénolcrésylolméthane correspondant à l'aurine; il se produit en même temps qu'elle, et par la même réaction, grâce au crésylol contenu dans le phénol commercial. Il répond à la constitution et à la formule :

$$(C^6H^4-OH)^2 = C-C^6H^3 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ O \end{smallmatrix}$$

L'acide rosolique se forme aussi lorsqu'on traite la rosaniline ordinaire par l'acide nitreux, réaction remarquable qui suffit pour imposer à cette rosaniline la constitution :

$$(C^6H^4 \cdot AzH^2)^2 = C(OH)-C^6H^3 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ AzH^2 \end{smallmatrix}$$

L'*acide rosolique* forme des lamelles cristallines rouge rubis à reflets mordorés. Il est soluble dans les alcalis en beau rouge vif et précipitable de ces solutions par les acides. Il s'altère sans fondre vers 270°. Il possède à peu près les caractères chimiques de l'aurine.

La *péonine* ou *coraline rouge* semble être un dérivé amidé de ce corps.

Le *crésylol-diphénol-méthane* s'obtient par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide rosolique; il répond à la formule de constitution :

$$(C^6H^4 \cdot OH)^2 = CH-C^6H^3 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ OH \end{smallmatrix}$$

Il forme des aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

### HEXAOXYBENZINE

$C^6H^6O^6$ ou $C^6(OH)^6$

Ce curieux hexaphénol a été obtenu depuis peu par MM. Nietzki et Benkiser (*Bull. soc. chim.*, t. XLV, p. 666), dans une réaction complexe qui consiste à hydrogéner l'hydrate de perquinone $C^6(O^2)''(O^2)''(O^2)'',8H^2O$ préparé lui-même en oxydant par l'acide nitrique la *diamido-tétraoxybenzine* $C^6(AzH^2)^2(OH)^4$.

On obtient plus facilement l'hexaoxybenzine en faisant passer un courant d'oxyde de carbone sec sur du potassium chauffé au rouge naissant, lavant le produit à l'alcool et mettant ce phénol en liberté par de l'acide chlorhydrique. Ces deux réactions successives sont les suivantes :

1° $$6CO + 6K = C^6O^6K^6$$

2° $$C^6(OK)^6 + 6HCl = 6KCl + C^6(OH)^6$$

L'hexaoxybenzine cristallise en longues aiguilles grises, peu solubles dans les dissolvants habituels, s'oxydant et se colorant en rouge à l'air. Elle fournit le dérivé hexacétyle $C^6(OC^2H^3O)^6$ qui caractérise sa constitution. Distillée avec de la poudre de zinc, elle se transforme en benzine et diphényle. Elle donne par oxydation de la tétraoxyquinone $C^6(O^2)''(OH)^4$, qui se transforme elle-même à l'air, en présence des alcalis, en un mélange d'*oxalate* et de *croconate* alcalins (V. p. 460, *tétraoxyquinone*).

---

# TRENTE-QUATRIÈME LEÇON

GÉNÉRALITÉS SUR LES QUINONES. — QUINONE ET OXYQUINONES. — NAPHTOQUINONES; ANTHRAQUINONE ET ALIZARINE.

Le premier corps de la famille des quinones fut obtenu en 1838 par Woskresensky en oxydant l'acide quinique: il imposa le radical de son nom à ce dérivé. Wœhler transforma cette quinone en hydroquinone; Laurent, Woskresensky, Hesse et surtout Graebe étudièrent ses propriétés et découvrirent d'autres corps analogues tels que la toluquinone et la naphtoquinone. Ainsi fut créée cette classe de composés qui appartiennent, comme on va le montrer, à une fonction nouvelle.

**Constitution des quinones.** — On peut considérer les quinones comme des aldéhydes de phénols bivalents, aldéhydes dans lesquels, contrairement à ce qui se passe pour les aldéhydes des vrais alcools bivalents, la perte d'hydrogène se fait aux dépens des deux oxhydriles soudés à deux carbones différents toujours placés en position 1.4 ou *para*. Ainsi

à l'hydroquinone
```
      C-OH
    //    \
  HC       CH
  |        ||
  HC       CH
    \\    /
      C-OH
```
correspond la quinone
```
      C-O-
    //    \
  HC       CH
  |        ||
  HC       CH
    \\    /
      C-O-
```

On voit tout de suite par ce schéma l'idée qu'on doit se faire, suivant nous, de la constitution des quinones, de leurs rapports avec les phénols parabivalents, et de leurs analogies de constitution, ainsi que de leur différence avec les aldéhydes véritables dont les quinones ne con-

tiennent pas le groupement caractéristique H-C=O, aussi bien qu'avec les acétones dont elles ne présentent pas le groupe bivalent CO venant relier les deux restes de la molécule.

Toutefois, comme les aldéhydes proprement dits, les quinones sont fort oxydables; comme eux sous l'influence de l'hydrogénation, elles reproduisent le diphénol dont elles dérivent. Elles s'unissent comme eux à l'ammoniaque et aux amines; mais différentes des aldéhydes, elles ne sauraient en s'oxydant donner un acide correspondant.

On ne saurait confondre aussi les quinones avec les acétones. Il serait possible de représenter la quinone ordinaire par le schéma :

```
      (CO)''
     /    \
   HC      CH
   ||      ||
   HC      CH
     \    /
      (CO)''
```

et quelques prétendues quinones, l'anthraquinone entre autres, sont bien de véritables diacétones ainsi constituées. Il n'en est pas de même des vraies quinones. Graebe a fait observer que traitées par le perchlorure de phosphore elles donnent un dérivé bichloré, la *paradichlorobenzine* s'il s'agit de la quinone ordinaire

```
       CCl
     //   \
   HC      C
   |       ||
   HC      CH
     \\   /
       CCl
```

ce qui n'arrive point pour les acétones dans lesquelles l'oxygène du groupe CO est toujours remplacé par 2 atomes de chlore. La formation de cette paradichlorobenzine indique à la fois que les 2 atomes O sont placés en position 1.4 et qu'ils ne sont unis comme l'atome O qu'ils remplacent à l'atome de carbone correspondant que par un seul point d'attraction.

**Propriétés générales.** — Les propriétés des quinones sont les suivantes : ce sont des corps colorés, à forte tension de vapeur malgré leur complexité moléculaire, sublimables, généralement oxydables et colorables, s'unissant facilement à 2 atomes d'hydrogène sous l'influence des réducteurs les moins énergiques pour donner des *hydroquinones*, véritables phénols polyvalents aptes à s'unir eux-mêmes aux quinones pour former des corps intermédiaires colorés, les *quinhydrones*. Les quinones fournissent, comme les phénols, des dérivés de substitution chlorés et bromés qui, sous l'influence des hydrates alcalins, laissent

aisément remplacer leur chlore ou leur brome par de l'oxhydrile, réaction d'où résultent les *oxyquinones*.

En présence de l'acide chlorhydrique et bromhydrique, les quinones donnent des hydroquinones chlorées ou bromées :

$$C^6H^4O^2 + HCl = C^6H^3Cl(OH)^2$$

Réduites au rouge à peine naissant par de la poudre de zinc, les quinones donnent l'hydrocarbure dont elles dérivent : il se produit aux dépens de l'hydrogène empruntée à une partie de la molécule qui se détruit

$$\underset{\text{Anthraquinone.}}{C^{14}H^8(O^2)''} + Zn^3 + H^2O = 3ZnO + \underset{\text{Anthracène.}}{C^{14}H^{10}}$$

**Production des quinones.** — Elles s'obtiennent :

1° Par l'oxydation des paradérivés de la série aromatique : paramidophénol, paradiamidobenzine $C^6H^4(AzH^2)_{1.4}$, paradiphénols $(OH)^2_{1.4}$, etc.

2° Quelquefois elles se forment par l'oxydation directe des hydrocarbures aromatiques, comme il arrive pour la naphtoquinone, l'anthraquinone, la chrysoquinone ; ou mieux par oxydation de ces hydrocarbures préalablement amidés ; ainsi la quinone ordinaire s'obtient en oxydant l'aniline.

3° L'on peut aussi recourir à l'oxydation du phénol correspondant, comme on le fait pour obtenir la thymoquinone. Cette oxydation se réalise soit avec l'acide chromique, soit au moyen de l'action successive de l'acide chlorochromique et de l'eau (*Étard*) :

$$C^6H^6 + CrO^2Cl^2 = C^6H^4(CrO^2Cl)^2 + 2HCl$$

La benzine chlorochromique donne ensuite par l'eau :

$$\underset{\text{Chlorochromobenzine.}}{C^6H^4(CrO^2Cl)^2} + H^2O = \underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4(O^2)''} + HCl + \underset{\text{Oxychlorure de chrome.}}{Cr^2O^2Cl^2} + H^2O$$

4° Quelques quinones s'obtiennent encore dans l'oxydation de dérivés complexes : l'acide quinique, quelques tannins, etc.

5° Les quinones chlorées se produisent aisément lorsque l'acide chlorhydrique mêlé de chlorate de potasse agit sur les phénols.

**Principales quinones connues.** — Nous citerons parmi les quinones :

| | | Fond à |
|---|---|---|
| *La quinone ordinaire* | $C^6H^4(O^2)''$ | 115,5 |
| *La toluquinone* | $C^6H^3(CH^3)(O^2)''$ | 69 |
| *La phlorone* | $C^6H^2(CH^3)^2(O^2)''$ | 125 |
| *La dioxydiquinone* (*Acide rhodizonique*) | $C^6(O^2)''(O^2)''(OH)^2$ | |
| *La tétraoxyquinone* | $C^6(O^2)''(OH)^2(OH)^2$ | |
| *La thymoquinone* | $C^{10}H^{12}(O^2)''$ | 46,5 |
| *La naphtoquinone-α* | $C^{10}H^6(O^2(''$ | 125 |

On pourrait ajouter ici les oxythymoquinone $C^{10}H^{10}(OH)(O^2)''$ et dioxythymoquinone $C^{10}H^{10}(OH)^2(O^2)''$, ainsi que les oxy-, dioxy- et trioxynaphtoquinones, corps à fonctions mixtes à la fois quinones et phénols.

### QUINONE ORDINAIRE

$C^6H^4O^2$ ou $C^6H^4(O^2)''$

On la prépare aisément au moyen de la benzine et de l'acide chlorochromique, ou bien en oxydant l'acide quinique ou l'hydroquinone. On l'a signalée dans les produits de l'oxydation du tannin de café, de l'arbutine et d'une foule d'extraits tanniques végétaux.

On peut la préparer en abondance par oxydation de l'aniline. On dissout 1 partie d'aniline dans 8 d'acide sulfurique étendu de 30 parties d'eau, on refroidit le mélange et l'on ajoute peu à peu, en évitant toute élévation de température, 3,5 parties de bichromate de potasse pulvérisé. Il se sépare d'abord du noir d'aniline qui se redissout ensuite en grande partie. On laisse réchauffer jusqu'à 35°, on filtre et l'on agite enfin avec de l'éther qui s'empare de la quinone formée. L'on évapore cet éther, et l'on purifie le résidu par sublimation (*Nietzki*).

**Propriétés.** — Elle forme des aiguilles jaune d'or, d'une densité de 1,31, sublimables avec la vapeur d'eau. Son odeur forte rappelle celle de l'iode ; ses vapeurs piquent les yeux. Elle fond à 115°,5. Elle est facile à sublimer, même à la température ambiante ; elle distille sans altération.

Elle est très peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'alcool ainsi que dans l'éther qui l'enlève à ses solutions aqueuses.

Les réducteurs tels que l'acide sulfureux, les sulfate et chlorure ferreux, transforment la quinone en hydroquinone :

$$\underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4O^2} + SO^2 + 2H^2O = \underset{\text{Hydroquinone.}}{C^6H^4(OH)^2} + SO^4H^2$$

Si la réduction est incomplète (on peut employer à cet effet le chlorure stanneux, le zinc mêlé d'acide, etc.), on obtient de l'*hydroquinone verte* ou *quinhydrone* $C^6H^4(OH)^2,C^6H^4(O^2)''$, qui cristallise en aiguilles d'un beau vert cantharide, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfureux en excès transforme immédiatement la quinhydrone en hydroquinone.

Réciproquement, l'*hydroquinone verte* s'obtient en oxydant imparfaitement l'hydroquinone, par exemple avec une quantité insuffisante de perchlorure de fer. Aussi les oxydants faibles colorent-ils les solutions de quinone.

La quinhydrone $C^6H^4 \langle {O - O \atop OH \ \ HO} \rangle C^6H^4$ résulte de l'union d'une molécule d'hydroquinone à une molécule de quinone.

L'ammoniaque forme avec la quinone de la quinonamide $C^6H^5AzO$ :

$$C^6H^4O^2 + AzH^3 = H^2O + C^6H^5AzO$$

Le chlore et le brome, en agissant sur la quinone, donnent des *quinones chlorées*, qui par les agents réducteurs se transforment aisément en hydroquinones chlorées ou bromées. La *quinone trichlorée* $C^6HCl^3(O^2)''$ se prépare en traitant le phénol par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. Elle fond à 165°. Le perchlorure de phosphore la transforme en benzine perchlorée. La *quinone perchlorée*, qu'on nomme aussi *chloranile* $C^6Cl^4O^2$, prend naissance lorsque le chlore, ou les mélanges aptes à le produire, agissent sur un grand nombre de corps aromatiques : indigo, phénol, aniline, etc.

La *perchloroquinone* cristallise en paillettes jaune paille, sublimables sans fondre, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fort peu dans l'éther. C'est une sorte d'acide bibasique ; la potasse la dissout en donnant du chloranilate de potassium $C^6Cl^2O^2(OK)^2$ d'où l'acide chlorhydrique précipite l'acide chloranilique $C^6Cl^2O^2(OH)^2$.

Le chloranile peut fixer $H^2$ et donner l'hydroquinone tétrachlorée.

### TÉTRAOXYQUINONE ET ACIDE RHODIZONIQUE

$$C^6(O^2)''(OH)^4 \quad \text{et} \quad C^6(O^2)''(O)''^2(OH)^2$$

**Tétraoxyquinone.** — Elle a été obtenue et étudiée par Nietzki et Benkiser (*Bul. Soc. chim.*, t. XLV, p. 670). Lorsqu'on fait agir l'oxyde de carbone au rouge naissant sur le potassium, il se fait (voir p. 456) de l'hexaoxybenzine potassée $C^6(OK)^6$ : ce produit, repris par l'acide chlorhydrique, donne l'hexaoxybenzine $C^6(OH)^6$ correspondante. La partie insoluble, traitée par l'alcool, laisse un résidu qui, grâce à son oxydation partielle à l'air, se transforme en *tétraoxyquinone* $C^6(O^2)''(OH)^4$. C'est une poudre vert foncé, infusible, très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud. Elle se comporte comme un acide bibasique énergique possédant 2OH acides et 2OH phénoliques.

**Acide rhodizonique.** — Le sel tétrabasique du composé précédent s'oxyde très aisément à l'air, les deux atomes K des OK phénoliques deviennent libres sous forme d'oxyde de potassium, et le produit se transforme peu à peu en rhodizonate potassique :

$$\underset{\text{Tétraoxyquinonate de K.}}{C^6(O^2)''(OK)^2(OK)^2} + O + H^2O = \underset{\text{Rhodizonate de K.}}{C^6(O^2)''(O^2)''(OK)^2} + 2KHO$$

On peut encore obtenir l'acide rhodizonique en partant de la perqui-

none $C^6(O^2)''(O^2)''(O)^2 + 8H^2O$ (Voir p. 455). Il suffit de la réduire par l'acide sulfureux aqueux qui donne le composé $C^6(O^2)''(O^2)''(OH)^2$ et de traiter cet acide bibasique par le carbonate potassique.

En évaporant à l'air les solutions alcalines des rhodizonates, elles perdent du carbone et donnent des *croconates* $C^5H^2O^5$ qui nous paraissent dériver du pyrrol. (V. plus loin, *Leçons* 55ᵉ.)

Ainsi s'expliquent et se rattachent à la benzine ces *rhodizonates* et *croconates* observés il y a près de soixante-dix ans par Gmelin et dont on n'avait pu donner aucune explication satisfaisante.

## NAPHTOQUINONE

$C^{10}H^6(O^2)''$

Il existe deux isomères répondant à cette formule. L'un, qu'on a distingué par α, répond à la constitution

```
      CH      C-O-
    //  \    /  \\
  HC      C       CH
   |      ||      |
  HC      C       CH
    \\  /   \   //
      CH      C-O-
```

L'autre β, paraît être une diacétone contenant deux groupes $(CO)''$.

La *naphtoquinone-α* s'obtient en oxydant à chaud par l'acide chromique une solution de naphtaline dans l'acide acétique, ou bien en traitant par l'acide chlorochromique l'*α-naphtylène-diamine*. On précipite par l'eau et l'on purifie la *naphtoquinone* par cristallisations répétées dans l'alcool.

Elle forme des tables ou des aiguilles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, donnant des dissolutions jaunes à fluorescence verte. Son odeur rappelle celle de la quinone. Elle fond à 125°, mais elle peut être entraînée déjà par la vapeur d'eau.

Elle se transforme en paradinapthol $C^{10}H^6(OH)^2$, fusible à 176°, sous l'influence du phosphore ou de l'acide iodhydrique.

La *naphtoquinone-β* s'obtient en oxydant par l'acide chromique l'*amidonaphtol-β*. Ce sont des lamelles rouges, fusibles à 115-120° en se décomposant. L'acide sulfureux la transforme en *naphtohydroquinone-β* $C^{10}H^6(OH)^2$.

## ANTHRAQUINONE

$$C^{14}H^8O^2 \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle C^6H^4$$

L'anthraquinone fut découverte par Laurent. Graebe, Libermann, Caro, Baeyer, etc., ont étudié ses propriétés et fixé sa constitution.

Elle se produit lorsqu'on oxyde l'anthracène. On se rappelle la constitution de cet hydrocarbure (p. 424).

```
       H       H       H
       C       C       C
    //1 \    / 3 \   / 5 \\
 HC       C    |   C       CH
 |        ||   |   ||      |
 HC       C    |   C       CH
    \\2 /    \ 4 /   \ 6 //
       C       C       C
       H       H       H
```

Lorsqu'on passe de $C^{14}H^{10}$ à $C^{14}H^{8}O^{2}$, les 2 H remplacés par deux atomes O sont ceux numérotés non pas (1 et 2) ou (5 et 6) qui sont identiques, mais bien (3 et 4) atomes qui dans la molécule jouent un rôle tout spécial. L'on peut en effet obtenir l'oxyantharquinone, permettant de passer à l'anthraquinone, en chauffant un mélange d'anhydride phtalique et de phénol, en présence d'acide sulfurique :

$$\underset{\text{Anhydride phtalique.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O} + \underset{\text{Phénol.}}{H^2 \cdot C^6H^3 \cdot OH} = \underset{\text{Oxyanthraquinone.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^3 \cdot OH} + H^2O$$

Cette synthèse élégante de l'oxyanthraquinone, due à Baeyer et Caro, montre qu'il existe dans ce corps, et dans l'anthraquinone qui en dérive régulièrement, les deux groupes aromatiques CO de l'acide phtalique. L'anthraquinone est donc bien une sorte de diacétone aromatique.

Cette conclusion peut être appuyée de plusieurs autres preuves tirées des réactions synthétiques de l'anthraquinone. Par exemple, lorsqu'on chauffe le chlorure de phtalyle avec de la benzine et du zinc, on obtient de l'anthraquinone :

$$\underset{\text{Chlorure de phtalyle.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO\,Cl \\ CO\,Cl \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Benzine.}}{H^2 : C^6H^4} = \underset{\text{Anthraquinone.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4} + 2HCl$$

Dans la distillation sèche de l'acide benzoïque en présence d'acide phosphorique anhydre, il se fait de la benzophénone et de l'anthraquinone :

$$\begin{matrix} C^6H^4 \cdot H \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix} + \begin{matrix} CO \cdot OH \\ \\ C^6H^4 \cdot H \end{matrix} = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 + 2H^2O$$

Ces faits, et beaucoup d'autres analogues, établissent nettement la constitution diacétonique de l'anthraquinone.

**Préparation.** — Nous venons de citer un certain nombre de réactions remarquables qui donnent naissance à l'anthraquinone, mais on la produit ordinairement par l'oxydation de l'anthracène. On prend 1 partie d'anthracène dissous dans l'acide acétique, on ajoute 2 parties de bichromate de potassium en poudre, on laisse réagir, on chauffe un peu pour

terminer la réaction. On précipite par l'eau l'anthraquinone formée, on la lave ensuite, la presse, la sèche et la sublime.

Dans l'industrie on prépare aujourd'hui une grande quantité d'anthraquinone destinée à être transformée en alizarine artificielle. Généralement on se sert pour oxyder cet hydrocarbure d'un mélange de bichromate de potassium (192 parties) et d'acide sulfurique (270 parties), que l'on dilue d'eau jusqu'à 30° B$^{e}$, et qu'on verse dans 200 parties d'anthracène en suspension dans 3 litres d'eau : l'anthraquinone se précipite peu à peu. On la turbine, puis on la sublime.

**Propriétés.** — Elle forme des cristaux jaune orange, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, un peu plus dans le toluène. Elle se dissout sans altération dans l'acide nitrique chaud. Quand on la chauffe, elle se sublime en aiguilles jaunes, fusibles à 270°.

A 150°, l'acide iodhydrique change l'anthraquinone en *anthranol* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ C(OH) \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$, puis en hydrure d'anthracène $C^{14}H^{12}$. Si l'on réduit l'anthraquinone par un mélange de soude caustique et de poudre de zinc, on obtient, outre l'anthranol, l'anthrahydroquinone $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(OH) \\ | \\ C(OH) \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$, véritable diphénol très altérable, soluble dans les alcalis et se colorant alors en rouge, sans doute en s'oxydant rapidement à l'air.

L'anthraquinone fournit à chaud, avec le brome, le chlore, l'acide nitrique fumant, de nombreux dérivés substitués. L'anthraquinone bibromée $C^{14}H^6Br^2O^2$ cristallise en aiguilles fusibles à 236°,5 et se transforme en *alizarine* $C^{14}H^6(OH)^2O^2$ sous l'influence des alcalis.

L'acide sulfurique, surtout s'il est mélangé d'acide fumant, donne, en agissant sur l'anthraquinone, les acides anthraquinone-sulfonés : $C^{14}H^7O^2(SO^3H)$ et $C^{14}H^6O^2(SO^3H)^2$. Ce dernier corps, qui forme des cristaux jaunes assez solubles dans l'eau, est devenu très important en ce qu'il sert aujourd'hui à fabriquer l'alizarine artificielle par fusion avec la potasse caustique.

### OXYANTHRAQUINONES. — ALIZARINE; PURPURINE.

En s'oxydant par les procédés indirects que nous venons de rapidement indiquer, l'anthraquinone donne naissance aux *oxyanthraquinones*. On connaît les deux monoxyanthraquinones $C^{14}H^7(OH)O^2$, et les dix dioxyanthraquinones $C^{14}H^6(OH)^2O^2$ que prévoit la théorie. On a de plus préparé ou distingué six trioxyanthraquinones, diverses tétraoxyanthraquinones, enfin une hexaoxyanthraquinone que l'on peut obtenir en partant du tannin ou de l'acide gallique et qui porte le nom d'acide rufigallique. Elle répond à la constitution $(OH)^3 \equiv C^6H \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H \equiv (OH)^3$.

De ces nombreux dérivés deux seulement doivent nous occuper ici, vu leurs nombreuses applications; la dioxyanthraquinone spéciale appelée depuis longtemps *alizarine*, matière colorante que produit aussi la garance; et la *purpurine* ou trioxyanthraquinone qui l'accompagne dans la racine de ce végétal.

### ALIZARINE

$$C^{14}H^{8}O^{4} \quad \text{ou} \quad C^{6}H^{4} <\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}> C^{6}H^{2}(OH^{2})_{1.2}$$

Les neuf isomères de l'alizarine : *quinizarine*, *xanthopurpurine*, *anthrarufine*, *isoalizarine*, *chryzasine*, *acide anthraflavique et isoanthraflavique*, *acide frangulique*, etc., que nous nous bornons à citer ici, sont tous dénués de pouvoir tinctorial; seule l'alizarine jouit de cette importante propriété.

La synthèse de l'alizarine est due à MM. Graebe et Liebermann qui l'obtinrent artificiellement les premiers, en 1868, en fondant avec la potasse la dibromoanthraquinone.

On a dit (p. 445) qu'on peut aussi l'obtenir en chauffant à 140° un mélange de pyrocatéchine et d'anhydride phtalique en présence d'acide sulfurique :

$$\underset{\text{Anhydride phtalique.}}{C^{6}H^{4} <\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}> O} + \underset{\text{Pyrocatéchine.}}{C^{6}H^{4}(OH)^{2}_{1.2}} = \underset{\text{Alizarine.}}{C^{6}H^{4} <\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}> C^{6}H^{2}(OH)^{2}_{1.2}} + H^{2}O$$

Cette élégante synthèse, due à Baeyer, indique définitivement la constitution de l'alizarine et la position *ortho* de ses deux oxhydriles.

Dans l'industrie on prépare l'alizarine artificielle en fondant avec de la potasse *l'acide anthraquinone-disulfonique* dont on a donné ci-dessus la préparation :

$$C^{14}H^{6}(SO^{3}H)^{2}O^{2} + 2KHO = C^{14}H^{6}(OH)^{2}O^{2} + 2SO^{3}KH$$

Depuis, l'on a légèrement modifié ce procédé en oxydant l'*anthraquinone-monosulfonate de sodium*, en fusion dans un excès de soude, par additions successives de chlorate de potasse en poudre.

Dans les deux cas, l'alizarate alcalin qui se forme est repris par l'eau et l'alizarine est précipitée de cette solution par un acide.

L'alizarine artificielle ainsi fabriquée contient quelques-unes des dioxyanthraquinones isomères plus haut citées, ainsi qu'une petite proportion de trioxy- et tétraoxy-anthraquinones.

L'alizarine se préparait exclusivement autrefois à l'aide de la racine de garance. Celle-ci contient divers glucosides, parmi lesquels Rochleder a distingué un acide bien cristallisé, l'*acide rubérythrique* $C^{26}H^{28}O^{14}$

substance jaune, peu soluble dans l'eau qui, sous l'influence des acides ou d'un ferment particulier, l'*érythrozine*, dissous dans le suc de la plante, se dédouble nettement en glucose et alizarine :

$$C^{20}H^{22}O^{11} = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{12}O^{6} + H^{2}O$$

A. rubérythrique. Alizarine. Glucose. Eau.

Lorsqu'on traite la garance pulvérisée par de l'eau chargée d'acide sulfureux destiné à entraver l'action de ce ferment, on obtient un liquide jaune contenant tous les glucosides de la racine parmi lesquels l'acide ruberythrique. Si l'on chauffe cette liqueur à 60 degrés seulement, avec 2 à 3 pour 100 d'acide chlorhydrique, on dédouble ces glucosides et diverses matières colorantes autres que l'alizarine : la *purpurine*, la *pseudo-purpurine*, une *matière orangée*, etc., se précipitent ainsi. A ce moment l'on filtre et l'on porte à 100°, l'alizarine brute se dépose alors. On la recueille, la sèche et la soumet à l'action de l'essence de pétrole bouillant vers 160°. Il dissout l'alizarine qu'il abandonne par évaporation. Ce nouveau résidu est repris par de la lessive de soude, et dans la liqueur filtrée ou décantée, l'on précipite enfin l'alizarine par un acide faible; on la lave, la sèche et la sublime à 110°.

**Propriétés.** — Ainsi obtenue par sublimation l'alizarine naturelle, ou artificielle, est en longues aiguilles d'un rouge jaunâtre, fusibles à 289°, mais déjà sublimables à 110°. Cent parties d'eau bouillante en dissolvent seulement $0^{gr},034$ et $1^{gr},7$ à 225°. Cette faible solubilité est cependant suffisante pour permettre de teindre les tissus directement avec l'alizarine dissoute dans l'eau de fontaine. Elle est assez soluble dans l'alcool, l'éther, la glycérine, l'essence de pétrole, l'acide acétique fort, l'acide sulfurique concentré. Ses solutions éthérée ou acétique laissent déposer des cristaux jaunes hydratés. Elle donne des solutions rouges avec les alcalis auxquelles elle s'unit comme diphénol. Elle se dissout également dans les carbonates alcalins et dans les solutions chaudes d'alun ammoniacal. Ces diverses réactions sont mises à profit en teinture.

Soumise à l'action des réducteurs, l'alizarine se change successivement en oxyanthraquinone $C^{14}H^{8}O^{3}$, puis en anthracène.

C'est en faisant passer l'alizarine en vapeur sur de la poudre de zinc chauffée vers 250° à 350° que Graebe et Liebermann observèrent la formation de l'anthracène; ils conclurent de cette heureuse remarque que réciproquement l'on pourrait par l'oxydation de cet hydrocarbure reproduire l'alizarine qu'ils fabriqueront en effet ainsi, artificiellement, peu de temps après.

Soumise, au contraire, à l'action des oxydants, en particulier à celle de l'acide arsénique, l'alizarine $C^{14}H^{6}(OH)^{2}O^{2}$ se change en *purpurine* $C^{14}H^{5}(OH)^{3}O^{2}$.

Par une oxydation plus vive elle donne les acides phtalique et oxalique.

Dans certaines conditions, l'acide nitrique, et mieux encore les vapeurs nitreuses, transforment l'alizarine en trois ***nitroalizarines*** isomères $C^{14}H^5(AzO^2)(OH)^2O^2$ dont le mélange forme des paillettes oranges à reflets verts, employées en teinture sous le nom d'*orange d'alizarine*. Cette matière orange chauffée à 135° dans un mélangée de glycérine et d'acide sulfurique donne le *bleu d'anthracène* ou *bleu d'alizarine* $C^{17}H^9AzO^4$ que l'hydrogène naissant transforme en une substance incolore apte à se recolorer en l'oxydant à l'air à la façon de l'indigo (*Prudhomme*).

L'importance industrielle de l'alizarine est considérable. A l'état de pureté ou de mélange, elle sert à teindre les étoffes de laine et de coton et à les imprimer en couleur. Les bains se font directement avec l'*extrait de garance* (extrait pétrolique d'alizarine commerciale) et l'eau de source. Les tons varient suivant la nature de l'extrait et celle du mordant employé. En effet, le mordant n'intervient pas seulement pour fixer les couleurs, mais aussi pour les modifier. Avec les pigments de la garance les sels d'alumine donnent le rouge et ses diverses teintes dégradées jusqu'au rose clair; le mordant au pyrolignite de fer produit du noir bleuté, du violet et du lilas; le mélange de ces deux mordants fournit du puce. La nature du mordant, sa concentration et celle des cuves de teinture, le passage au savon et quelquefois au sel d'étain pratiques qui avivent les teintes, sont autant de moyens de modifier le coloris.

**Purpurine.** — La purpurine $C^6H^4 < {CO \atop CO} > C^6H(OH)^3$ existe dans la racine de garance et prend naissance avec d'autres isomères, dans la fabrication industrielle de l'alizarine. C'est une diacétone et un triphénol. Tous ses isomères *iso-* et *flavopurpurine*, *anthragallol*, *oxanthrarufine*, *oxychrysasine* sont colorés.

La purpurine cristallise en prismes jaunes rougeâtres, fusibles, sublimables en se décomposant en partie vers 253°. Elle est un peu plus soluble dans l'eau que l'alizarine, et possède les mêmes dissolvants et les mêmes réactions générales. Elle donne des solutions pourpres avec les alcalis.

**Acide rufigallique.** — L'acide rufigallique qui dérive de l'acide gallique dont on parlera plus loin est une hexaoxyanthraquinone, diacétone et hexaphénol, répondant à la formule $(OH)^3C^6H < {CO \atop CO} > C^6H(OH)^3$. Il forme des grains cristallins, couleur kermès, sublimables, insolubles dans l'eau, solubles en bleu indigo ou en violet dans la potasse. Distillé avec la poudre de zinc ce corps donne de l'anthracène. Par l'amalgame de sodium, il fournit de l'alizarine. Ces réactions établissent sa constitution.

# TRENTE-CINQUIÈME LEÇON

ALCOOLS AROMATIQUES : ALCOLS BENZYLIQUE ; CINNAMIQUE ; CHOLESTÉRIQUE, ETC.
ALCOOLS-PHÉNOLS : SALICINE ET ALCOOL SALIGÉNIQUE.

## (A) — ALCOOLS AROMATIQUES

L'on a vu (p. 396) que suivant que le chlore et le brome agissent sur le toluène froid ou sur le toluène bouillant, il résulte de ces réactions deux toluènes chlorés ou bromés fort différents : à froid on obtient la méthylbenzine chlorée dans le noyau benzénique $C^6H^4Cl{\cdot}CH^3$, inattaquable par les alcalis; à chaud, la chlorométhylbenzine $C^6H^5{-}CH^2Cl$ véritable éther chlorhydrique facilement attaquable par la potasse alcoolique ou par l'hydrate de plomb. De cette saponification résulte l'alcool benzylique $C^6H^5{-}CH^2OH$, alcool primaire apte à donner par son oxydation une aldéhyde, l'*essence d'amande amère* $C^6H^5{-}CHO$ et un acide, l'*acide benzoïque* $C^6H^5{-}CO^2H$.

Il existe un certain nombre d'autres alcools analogues de constitution et de propriétés à l'alcool benzylique. On les obtient généralement en faisant agir le chlore ou le brome sur les vapeurs des hydrocarbures aromatiques maintenus bouillants, puis substituant, grâce aux alcalis, l'oxydrile au chlore ou au brome introduits à chaud dans la chaîne à constitution grasse de ces hydrocarbures.

Il faut remarquer tout de suite que la substitution à l'hydrogène de l'élément haloïde Cl ou Br, tout en se faisant à chaud dans la chaîne latérale, peut porter sur le chaînon extrême ou sur l'un des chaînons intermédiaires de cette chaîne grasse. Ainsi l'on peut obtenir les deux éthers bromhydriques :

$$C^6H^5{-}CH^2{\cdot}CH^2Br \quad \text{et} \quad C^6H^5{-}CHBr{\cdot}CH^3$$

éthers qui donneront lorsqu'on les saponifiera par la potasse alcoolique, les deux alcools *primaires* et *secondaires* suivants :

| $C^6H^5{-}CH^2{\cdot}CH^2(OH)$ | et | $C^6H^5{-}CH(OH){\cdot}CH^3$ |
|---|---|---|
| Alcool phényléthylique primaire. | | Alcool phényléthylique secondaire. |

Il peut exister aussi parmi ces dérivés alcooliques, aromatiques des alcools tertiaires ou carbinols, tel que serait le diméthyl-phénylcarbinol :

$$C^6H^5{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\underset{\displaystyle CH^3}{C}}{-}OH \quad \text{comparable à} \quad CH^3{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\underset{\displaystyle CH^3}{C}}{-}OH$$

Phényldiméthylcarbinol. — Triméthylcarbinol.

En partant des hydrocarbures aromatiques, il pourra donc se produire, comme dans la série grasse, des *alcools primaires*, *secondaires*, ou *tertiaires*, variétés que nous avons déjà caractérisées dans ce volume, p. 117.

On peut enfin prévoir qu'il doive exister dans chacune de ces familles des alcools mono-, bi-, tribasiques... aptes à s'éthérifer successivement par 1, 2, 3... molécules d'un acide monobasique et à donner ainsi 1, 2, 3 séries d'éthers, véritables glycols et glycérines aromatiques. Nous citerons ici comme exemples le *glycol phtalique* $C^6H^4(CH^2.OH)^2$ et la *stycérine* $C^9H^9(OH)^3$ sorte de glycérine à noyau aromatique.

Voici la liste des principaux alcools aromatiques connus :

TABLEAU DES PRINCIPAUX ALCOOLS AROMATIQUES.

A. — *Série benzénique : Alcools monobasiques.*

| NOMS. | FORMULES. | CONSTITUTION. | POINT D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|---|
| *Alcool benzylique* . . . . . . . . | $C^7H^8O$ | $C^6H^5-CH^2\cdot OH$ | 206° |
| — *paratolylique* . . . . . . . | $C^8H^{10}O$ | $C^6H^4 < \begin{matrix}(CH^3)_1 \\ (CH^2\cdot OH)_4\end{matrix}$ | 217° |
| — *phényléthylique* (primaire) . . | $C^8H^{10}O$ | $C^6H^5-CH^2\cdot CH^2\cdot OH$ | 212° |
| — *phénylpropylique* (primaire) . | $C^9H^{12}O$ | $C^6H^5-CH^2\cdot CH^2\cdot CH^2\cdot OH$ | 250° |
| — *cuminique* . . . . . . . . | $C^{10}H^{14}O$ | $C^6H^4 < \begin{matrix}C^3H^7 \\ (CH^2\cdot OH)\end{matrix}$ | 245° |
| — *sycocérylique* (du Ficus religiosa) . . . . . . . . | $C^{18}H^{30}O$ | $C^{17}H^{27}-CH^2\cdot OH$ | » |

B. — *Autres séries : Alcools mono- et polybasiques.*

| NOMS. | FORMULES. | CONSTITUTION. | POINT DE FUSION. | POINT D'ÉBULLITION. |
|---|---|---|---|---|
| *Alcool cinnamique ou styrolénique* . . . . | $C^9H^{10}O$ | $C^6H^5-CH=CH-CH^2\cdot OH$ | 33° | 262° |
| *Alcool cholestérique ou cholestérine* . . . . . | $C^{26}H^{44}O$ | $C^{26}H^{43}(OH)$ | 137° | » |
| *Alcool diphénylméthylique* . . . . . . . . | $C^{13}H^{12}O$ | $C^6H^5(CH\cdot OH)C^6H^5$ | » | » |
| *Triphénylcarbinol* . . . | $C^{19}H^{16}O$ | $(C^6H^5)^3\equiv C(OH)$ | 159° | » |
| *Glycol styrolénique* . . | $C^8H^{10}H^2$ | $C^8H^8(OH)^2$ | 68° | » |
| — *phtalique* . . . . | $C^8H^{10}O^2$ | $C^6H^4 < \begin{matrix}CH^2\cdot OH_1 \\ CH^2\cdot OH_2\end{matrix}$ | 56°–62° | » |
| — *tollylénique* . . . | $C^8H^{10}O^2$ | $C^6H^4 < \begin{matrix}CH^2\cdot OH_1 \\ CH^2\cdot OH_3\end{matrix}$ | 113° | » |
| *Hydrobenzoïne* . . . . . | $C^{14}H^{14}O^2$ | » | 134° | Au-dessus de 300° |
| *Benzhydrol* . . . . . . | » | $C^6H^5-CH\cdot OH-C^6H^5$ | » | » |
| *Strycérine* . . . . . . . | $C^9H^{12}O^3$ | $C^9H^9(OH)^3$ | » | » |

**Méthode de production.** — Ces divers alcools s'obtiennent :

1° En chauffant dans un courant de chlore ou de brome les vapeurs des hydrocarbures aromatiques à chaînes latérales grasses maintenus bouillants, puis traitant les éthers ainsi produits par de l'acétate d'argent enfin par la potasse caustique qui transforme en alcool l'éther acétique d'abord formé par double décomposition aux dépens du sel d'argent. Il suffit quelquefois pour obtenir ces alcools de faire directement bouillir avec la potasse alcoolique, ou l'hydrate de plomb en suspension dans l'eau, les éthers chlorhydriques ou bromhydriques précédents.

2° En soumettant à l'hydrogène naissant les aldéhydes ou les acétones correspondant aux alcools qu'on veut produire :

$$\underset{\text{Benzophénone.}}{C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5} + H^2 = \underset{\text{Alcool diphénylméthylique secondaire.}}{C^6H^5\text{-}CH\cdot OH\text{-}C^6H^5}$$

3° On peut se procurer quelques-uns de ces alcools en traitant leurs aldéhydes aromatiques naturelles par la potasse alcoolique concentrée. On obtient ainsi, en même temps que l'alcool cherché, l'acide qui lui correspond. C'est par cette méthode que Cannizzaro prépara le premier de ces corps :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2\,C^6H^5\text{-}COH} + KOH = \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^6H^5\text{-}CH^2\cdot OH} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5\cdot CO^2K}$$

4° On peut réussir quelquefois à réduire à l'état d'alcool, grâce à l'hydrogène naissant, les acides aromatiques ou les chlorures acides.

Les propriétés générales de ces divers alcools sont celles que nous avons déjà indiquées pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires de la série grasse auxquels nous renvoyons (Voir t. II; p. 115 et suivantes).

## ALCOOL BENZYLIQUE

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}OH$$

Cet alcool fut découvert en 1853 par Cannizzaro. La méthode du chimiste italien consiste à traiter l'essence d'amande amère étendue d'alcool absolu par une solution alcoolique de potasse. Après que la masse s'est échauffée et solidifiée, on distille pour chasser l'alcool, on lave à l'eau le résidu pour enlever le benzoate de potasse formé, l'on sèche et l'on reprend par l'éther qui dissout l'alcool benzylique ; on chasse le dissolvant, on sèche le résidu sur la potasse et on rectifie.

On peut recourir à la méthode suivante qui est bien plus générale : le toluène chloré à chaud $C^6H^5\text{-}CH^2Cl$, est dissous dans l'alcool et mis à bouillir avec de l'acétate de potasse. Quand il ne se précipite plus de chlorure potassique, on filtre et l'acétate de benzyle formé est soumis à une longue

ébullition avec la potasse alcoolique concentrée. Le dissolvant étant alors chassé par l'ébullition, l'alcool benzylique vient surnager à l'eau: on le sèche et le rectifie.

C'est un liquide incolore, oléagineux, réfringent, d'odeur agréable rappelant celle des amandes amères. Sa densité est de 1,063 à 0°. Il bout à 206°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone.

Les oxydants le transforment successivement en essence d'amandes amères puis en acide benzoïque :

| $C^6H^5-CH^2\cdot OH$ | : | $C^6H^5-COH$ | : | $C^6H^5-CO^2H$ |
|---|---|---|---|---|
| Alcool benzylique. | | Aldéhyde benzoïque. | | Acide benzoïque. |

L'acide borique chauffé à 120° avec l'alcool benzylique donne de l'oxyde de benzyle $C^7H^7-O-C^7H^7$ correspondant à l'oxyde d'éthyle.

L'alcool benzylique s'unit aux divers acides en perdant $H^2O$. Il en résulte des éthers qui correspondent à ceux de l'alcool vinique, mais qui bouillent à 130° ou 140° plus haut.

Les réducteurs puissants transforment l'alcool benzylique en toluène.

La *cinnaméine*, composé cristallisé naturel qu'on trouve dans le baume de Tolu, est de l'éther benzylcinnamique.

**Alcool phényléthylique** $C^6H^5-CH^2\cdot CH^2\cdot OH$. — A côté de l'alcool benzylique, on peut citer l'*alcool phényléthylique*, son véritable homologue supérieur. Il a été obtenu en faisant agir l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde de l'*acide α-toluique*. Il bout à 212°.

### ALCOOL CINNAMIQUE ou STYRONE

$C^9H^{10}O$ ou $C^6H^5-CH=CH-CH^2\cdot OH$

La *styracine* est un corps cristallisé, fusible à 44°, qu'on rencontre, mélangé au styrolène, dans le styrax liquide et dans le baume du Pérou. Elle constitue l'éther cinnamyl-cinnamique $C^9H^9-O-C^9H^7O$. On l'extrait du styrax en distillant ce baume avec de l'eau pour chasser le styrolène, privant le résidu, grâce à la potasse, de l'acide cinnamique libre, et faisant cristalliser dans l'alcool bouillant la partie restée insoluble.

Chauffée avec une lessive alcaline concentrée, la styracine ainsi préparée se dédouble en alcool cinnamique et cinnamate alcalin :

| $C^9H^9\cdot O\cdot C^9H^7O$ | + | KHO | = | $C^9H^9\cdot OH$ | + | $C^9H^7KO^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Éther cinnamylcinnamique. | | | | Alcool cinnamique. | | Cinnamate de K. |

On purifie l'alcool cinnamique par distillation et cristallisations.

Il se présente en aiguilles fusibles à 33°, bouillant à 262°, d'une odeur assez agréable, un peu vineuse.

En s'oxydant, il donne l'*aldéhyde cinnamique* $C^9H^8O$ qui constitue la partie liquide des essences de cannelle et de cassie. L'acide nitrique le transforme en acides benzoïque et acétique.

### ALCOOL CHOLESTÉRIQUE ou CHOLESTÉRINE

$C^{26}H^{44}O + H^2O$

La cholestérine découverte en 1775, par Conredi, analysée par M. Chevreul, a été caractérisée comme alcool par M. Berthelot en 1859. Elle forme souvent les calculs biliaires. On l'a signalée dans le cerveau, le sang, le jaune d'œuf, le pus, les épanchements pathologiques, le gluten, le maïs, les pois, les amandes, etc.

On la prépare en pulvérisant les calculs biliaires légers et incolores, les épuisant par un peu de potasse étendue qui enlève les corps gras, et faisant cristalliser le résidu dans l'éther ordinaire.

La cholestérine se présente alors sous la forme de lamelles rectangulaires obliques, brillantes, légères, douces au toucher renfermant une molécule d'eau qu'elles perdent à 100°. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans 8 à 9 parties d'alcool bouillant et dans 3,7 p. d'éther. Elle fond à 137°. Vers 350 degrés elle se sublime en se décomposant. Elle jouit du pouvoir rotatoire lévogyre : $[\alpha]_D = -34°$.

Sous l'influence de la chaleur, elle s'unit aux acides en perdant de l'eau et formant des éthers. On connaît l'acétate et le benzoate cholestérique $C^{26}H^{43} \cdot O \cdot C^7H^5O$ (*Berthelot*).

Traitée par le perchlorure de phosphore, elle donne du chlorure de cholestéryle $C^{26}H^{43}Cl$ fusible vers 100 degrés, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther.

Traitée par l'acide sulfurique la cholestérine se transforme en carbures divers isomères ou polymères. Ce sont les *cholestérilènes* $C^{26}H^{42}$, *a*, *b*, *c* de Zwenger.

Oxydée par l'acide azotique concentré, elle donne naissance à de l'acide acétique et autres acides volatils, en même temps qu'à un acide fixe, jaune, incristallisable, l'*acide cholestérique*, $C^8H^{10}O^5$ que Tappeiner, considère comme un mélange des deux acides $C^{12}H^{16}O^7$ acide cristallisable et $C^{11}H^{16}O^5$ acide amorphe.

Le suint de la laine de mouton contient, à côté de la cholestérine, un isomère de cette substance, l'*isocholestérine*, qui cristallise en fines aiguilles, fond à 138° et est dextrogyre. L'isocholestérine posséde les fonctions alcooliques.

La *paracholestérine* est un second isomère que l'on a retiré de l'*œthalium septicum*, cryptogame répandu dans les fosses de tanneries. La paracholestérine est lévogyre et fond à 134°.

### ALCOOLS AROMATIQUES BI- ET TRIBASIQUES

Parmi ces alcools nous citerons seulement comme exemples :

Le *glycol styrolénique* ou phénylglycol $C^6H^5$-CH(OH)-$CH^2$OH, qu'on obtient en traitant le styrolène par le brome, puis le bibromure ainsi formé, par de l'eau et de l'hydrate de plomb (*Grimaux ; Zincke*). Il est cristallisé, fusible à 68° et sublimable. En s'oxydant il donne de l'acide phénylglyoxylique $C^6H^5$-CO-$CO^2$H, de l'essence d'amande amère $C^6H^5$-COH et de l'acide benzoïque $C^6H^5$-$CO^2$H.

Le *glycol phtalique* $C^6H^4 <^{CH^2\text{-}OH_1}_{CH^2\text{-}OH_2}$ ainsi que l'*alcool tollylénique* $C^6H^4 <^{CH^2\text{-}OH_1}_{CH^2\text{-}OH_3}$ s'obtiennent en décomposant par l'eau les ortho- et métaxylènes bibromés. Le *glycol phtalique* peut encore dériver de la réduction du chlorure de phtalyle par le sodium. Il fond à 60° et se dissout dans l'eau. Le glycol tollylénique fond à 113° et donne de l'acide téréphtalique en s'oxydant.

L'*hydrobenzoïne* $C^{14}H^{14}O^2$ ou $\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH\cdot OH \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH\cdot OH \end{array}$ résulte de l'hydrogénation incomplète de l'aldéhyde benzoïque. Elle forme des lamelles brillantes, fusibles à 134°. Le dibenzyle $\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH^2 \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{array}$, hydrocarbure qui lui correspond, jouit d'une constitution analogue.

La *stycérine* ou *phénylglycérine* $C^9H^{12}O^3$ est un alcool tribasique, découvert par M. Grimaux en faisant agir l'eau et l'acétate d'argent, sur le bromure $C^6H^5$-CHBr-CHBr-$CH^2$.OH dérivé de l'alcool cinnamique. Cet alcool répond donc à la constitution $C^6H^5$-CH.OH-CH.OH-$CH^2$.OH. Il forme une masse gommeuse, fort soluble dans l'eau et dans l'alcool, de saveur amère.

## (B) — ALCOOLS-PHÉNOLS

A la suite des phénols et des alcools aromatiques proprements dits, il convient de citer les corps doués à la fois des deux fonctions phénolique et alcoolique. Ce sont les *alcools-phénols* ou *alphénols*.

Parmi ces corps nous citerons :

La *saligénine* $C^6H^4 <^{OH_1}_{CH^2\cdot OH_2}$ et ses isomères : les *alcools métaoxybenzyliques et paroxybenzyliques*. L'*alcool anisique* $C^6H^4 <^{OCH^3_1}_{CH^2\cdot OH_2}$ n'est autre que l'éther méthylphénolique de la saligémine. Il se rattache à l'*anisol* $C^6H^5$-$OCH^3$, qui forme en grande partie la portion liquide de

l'essence d'anis et à l'*anéthol* $C^6H^4 \langle {OCH^3 \atop CH=CH-CH^3}$, qui en constitue la partie cristallisable.

L'*alcool paroxybenzylique* résulte de l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde paroxybenzoïque. Cet alcool fond à 197°. Il se dissout dans l'eau.

L'*alcool vanillique*, ou alcool méthylprotocatéchique $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ - OH \\ \diagdown CH^2.OH \end{matrix}$ qu'on obtient en hydrogénant la *vaniline* $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ - OH \\ \diagdown COH \end{matrix}$ ;

l'*alcool coniférylique* $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ - OH \\ \diagdown CH=CH-CH^2OH \end{matrix}$, à la fois alcool primaire, phénol et éther méthylphénolique ;

et l'*engénol* $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ - OH \\ \diagdown CH=CH-CH^3 \end{matrix}$ qui constitue l'huile essentielle de girofle, et donne lorsqu'on l'oxyde une petite quantité de vanilline, constituent autant de différents types de phénols-alcools, ou de phénols-éthers. L'engénol n'est point un alcool, mais on conçoit à l'inspection de sa formule sa transformation facile en alcools coniférylique et vanillique.

L'*hydroquinizarine* $C^6H^4 \langle {C(OH) \atop C(OH)} \rangle C^6H^2(OH)^2$ et le *quinizarol* $C^6H^4 \langle {CH(OH) \atop CH^2} \rangle C^6H^2(OH)^2$, qu'on prépare en faisant bouillir la quinizarine $C^6H^4 \langle {CO \atop CO} \rangle C^6H^2(OH)^2_{1.4}$ avec de l'acide iodhydrique et du phosphore sont encore des alcools-phénols.

L'un de ces alcools-phénols, la *saligénine*, ainsi que la *salicine* dont elle provient, méritent une description spéciale.

## SALICINE ET SALIGÉNINE

$C^{13}H^{18}O^7$ et $C^7H^8O^2$

**Salicine** $C^{13}H^{18}O^7$. L'écorce de certains saules (*Salix helix*, *S. fissa*, *S. amygdalina*, etc.) et de certains peupliers contient un principe cristallisé découvert par Leroux en 1830, et que Woehler a signalé aussi dans le castoreum : c'est la salicine. Elle fut étudiée surtout par Piria, qui détermina ses produits de dédoublement et ses dérivés.

On extrait cette substance en épuisant les écorces de saule à l'eau bouillante, laissant digérer la solution 24 heures avec du massicot en poudre, filtrant et évaporant à consistance sirupeuse. La salicine se dépose peu à peu.

Après purification, elle est blanche, et cristallise en aiguilles soyeuses orthorhombiques, fusibles à 201°. Sa saveur est fort amère. Ses solu-

tions dévient à gauche le plan de polarisation $[\alpha]_r = -55°,8$. Elle ne précipite pas par l'acétate de plomb neutre ou basique.

Sous l'influence des acides étendus, de l'émulsine ou de la salive, elle se dédouble à la température de 20 à 30°, en glucose et saligénine :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^6H^4(OH){-}CH^2{\cdot}O{\cdot}C^6H^7O(OH)^4} + H^2O = \underset{\text{Saligénine.}}{C^6H^4 \begin{cases} CH^2{\cdot}OH \\ OH \end{cases}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^7O(OH)^5}$$

Cette remarquable décomposition, indique que la salicine est un éther glucosique de la saligénine.

Le brome et le chlore donnent avec la salicine divers dérivés substitués. Les acides oxydants très étendus la transforment en hélicine $C^6H^4(OH){-}CO{-}C^6H^7O(OH)^4$. Traitée par l'acide sulfurique concentré la salicine se colore en rouge, la couleur disparaît par addition d'eau. Cette réaction permet de reconnaître l'addition frauduleuse de salicine au sulfate de quinine.

Introduite dans l'économie, la salicine est excrétée à l'état d'hydrure de salicyle, acide salicylique et salicylurique.

**Saligénine** $C^7H^8O^2$. Elle forme de belles tables nacrées, grasses au toucher, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; fusibles à 81°. La potasse fondante convertit la saligénine en acide salicylique. Elle donne en s'oxydant de l'aldéhyde salicylique ou hydrure de salicyle $C^6H^4(OH)(COH)$. Elle est donc bien tout à la fois alcool primaire et phénol. Inversement l'*hydrure de salicyle*, qui forme la partie principale de l'*essence de reine-des-prés*, reproduit la saligénine par hydrogénation.

Sous l'influence de la chaleur et de divers réactifs acides, la saligénine se transforme en un anhydride résineux jaunâtre, la *salirétine* $C^{14}H^{14}O^3$.

---

# TRENTE-SIXIÈME LEÇON

ALDÉHYDES ET ACÉTONES AROMATIQUES : ESSENCE D'AMANDES AMÈRES ; ALDÉHYDE SALICYLIQUE. — COUMARINE ; CONIFÉRINE ; VANILLINE. — BENZOPHÉNONE.

---

## (A) — ALDÉHYDES AROMATIQUES

De nombreux produits naturels sont principalement constitués par des aldéhydes aromatiques qui correspondent aux alcools décrits dans les leçons précédentes. D'autres résultent de l'oxydation artificielle ménagée de ces alcools, telle que l'équation suivante en donne un exemple :

$$C^6H^5{-}CH^2{\cdot}OH + O = C^6H^5{-}CH{<}^{OH}_{OH}$$

Alcool benzylique. Aldéhyde benzoïque hydratée.

On a l'habitude de considérer comme aldéhydes les anhydrides des alcools bivalents instables ainsi constitués ; l'on représente, par exemple, l'aldéhyde benzoïque par la formule $C^6H^5{-}CH{=}O$ plutôt que par $C^6H^5{-}CH{<}^{OH}_{OH}$. Mais c'est généralement comme glycols instables que fonctionnent les aldéhydes. Les groupements $-CH{=}O$ ou $-CH{<}^{OH}_{OH}$ seront dans la série aromatique, comme dans la série grasse et pour les mêmes raisons, caractéristiques de la fonction aldéhyde (Voir t. II, p. 180).

**Origine et production.** — Aux méthodes générales de préparation des aldéhydes données t. II, page 180, l'on peut ajouter les suivantes :

1° On extrait les aldéhydes aromatiques de plusieurs produits naturels; l'*aldéhyde benzoïque*, de l'essence d'amande amère; l'*hydrure de salicyle*, de l'essence de reine des prés ; l'*aldéhyde cuminique*, du cumin, l'*aldéhyde vanillique*, de la vanille;

2° On peut obtenir ces aldéhydes en soumettant à l'hydrogénation les chlorures des acides aromatiques. C'est ainsi qu'on arrive à l'aldéhyde phtalique $C^6H^4(COH)^2$ en hydrogénant le chlorure $C^6H^4(COCl)^2$;

3° On peut soumettre à une oxydation ménagée les éthers chlorhydriques ou nitriques des alcools aromatiques (*Grimaux et Lauth*). Dans ce but l'on fait bouillir ces éthers avec l'azotate de plomb ou avec le nitrate de cuivre étendu d'eau. Ainsi l'on a :

$$2C^6H^5{-}CH^2Cl + (AzO^3)^2Pb = PbCl^2 + 2AzO^2H + 2C^6H^5{-}COH$$

Chlorure de benzyle. Nitrate de Pb. Acide nitreux. Aldéhyde benzoïque.

4° On traite par l'acide chlorochromique $CrO^2Cl^2$ les hydrocarbures aromatiques à chaînes latérales préalablement dissous dans le sulfure de carbone. Il se fait une combinaison chlorométallique que l'eau décompose en donnant de l'oxychlorure de chrome et l'aldéhyde cherchée (*Étard*).

5° Une dernière méthode consiste à soumettre les hydrocarbures, ou les phénols dont on veut obtenir les aldéhydes, à l'action d'un mélange de soude caustique et de chloroforme (*Tiemann*). Exemple :

$$C^6H^5{\cdot}OH + CHCl^3 + 3NaHO = 3NaCl + 2H^2O + C^6H^4(OH)CHO$$

Phénol. Chloroforme. Aldéhyde salicylique.

**Propriétés générales.** — Les aldéhydes aromatiques se comportent généralement comme ceux de la série grasse (t. II, p. 181). Ce sont le plus souvent des liquides d'odeur agréable, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et l'éther. Ils se combinent aux bisulfites alcalins, en donnant des produits cristallisés que l'eau légèrement alcalinisée

ou acidulée décompose aisément. Ils s'unissent, ainsi que les acétones, à l'ammoniaque pour former des aldéhyde-ammoniaques ou des acétone-ammoniaques, et par perte d'eau, des aldéhydines et des acétonamines. Avec l'*oxyammoniaque* ils forment les *aldoximes* et *acétoximes* par l'union des deux molécules avec départ de $H^2O$ :

$$C^7H^6O + AzOH^3 = C^7H^7AzO + H^2O$$

Aldéhyde benzoïque. Oxyammoniaque. Benzylaldoxime.

Aux caractères généraux ci-dessus rappelés, il convient d'ajouter les suivants :

1° Les aldéhydes aromatiques réduisent moins aisément que les aldéhydes gras les sels des métaux nobles ou la solution cupropotassique.

2° L'action de la potasse, au lieu de les résinifier, les transforme en un mélange d'alcool et d'acide de même nombre d'atomes de carbone que ces aldéhydes (*Cannizaro*).

3° Leur union à l'ammoniaque se fait avec élimination d'autant de molécules d'eau qu'il entre de molécules d'aldéhyde en combinaison. Ainsi :

$$3C^7H^6O + 2AzH^3 = (C^7H^6)^3Az^2 + 3H^2O$$

Essence d'amande amère. Hydrobenzamide.

Ces *hydramides* reproduisent l'aldéhyde primitif lorsqu'on les chauffe avec l'eau et les acides étendus ; mais si on les fait bouillir avec la potasse, elles se transforment généralement en un isomère, véritable alcaloïde qui ne reproduit plus l'aldéhyde correspondant.

4° Les aldéhydes aromatiques chauffés avec l'anhydride d'un acide gras et le sel de soude correspondant s'unissent à l'acide avec élimination d'eau et donnent un nouvel acide non saturé (*Perkin*) :

$$C^6H^5-COH + CH^3-CO^2H = C^6H^5-CH=CH-CO^2H + H^2O$$

Aldéhyde benzoïque. A. acétique. Acide cinnamique.

5° M. Baeyer a montré que les aldéhydes aromatiques s'unissent aux phénols, au contact de l'acide sulfurique, avec élimination d'une molécule d'eau. Ainsi :

$$2C^7H^6O + 2C^6H^6O^3 = C^{26}H^{22}O^7 + H^2O$$

Aldéhyde benzoïque. Pyrogallol.

Les corps qui se produisent ainsi sont analogues aux phtaléines, et souvent richement colorés.

## LISTE DES PRINCIPAUX ALDÉHYDES AROMATIQUES.

### (A) *Aldéhydes monovalents.*

| NOMS. | FORMULES. | | |
|---|---|---|---|
| *Aldéhyde benzoïque* . . . . . . . . | $C^6H^5(COH)$ | | bout à 180° |
| *Aldéhydes toluiques* . . . . . . . . . | $C^6H^4 \langle {CH^3 \atop COH}$ | *méta* 1.3<br>*para* 1.4 | — 199°<br>— 204° |
| *Phénylaldéhyde* . . . . . . . . . . . | $C^6H^5-CH^2-COH$ | | — 205° |
| *Aldéhyde cuminique* . . . . . . . . . | $C^{10}H^{12}O$ | | » |
| *Aldéhyde cinnamique* . . . . . . . . | $C^9H^8O$ ou $C^6H^5-CH=CH-COH$ | | » |
| *Aldéhyde isonaphtoïque* . . . . . . . | $C^{11}H^8O$ | | fond à 59° |
| *Aldéhyde sycocérylique* . . . . . . . | $C^{18}H^{28}O$ | | » |

### (B) *Aldéhydes bivalents.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Aldéhydes phtaliques* . . . . . . . . | $C^6H^4(COH)^2$ | *ortho* 1.2<br>*para* 1.4 | fond à 65°<br>— 114° |

### (C) *Aldéhydes-phénols.*

| | | |
|---|---|---|
| *Aldéhyde salicylique* . . . . . . . . | $C^6H^4 \langle {CHO_1 \atop OH_2}$ | bout à 196° |
| *Aldéhyde paroxybenzoïque* . . . . . | $C^6H^4 \langle {CHO_1 \atop OH_4}$ | » |
| *Aldéhyde anisique* . . . . . . . . . | $C^6H^4 \langle {CHO \atop OCH^3}$ | » |
| *Aldéhyde protocatéchique* . . . . . . | $C^6H^3 \langle {CHO \atop (OH)^2}$ | » |
| *Résorcylaldéhyde* . . . . . . . . . . | $C^6H^3 \langle {CHO \atop (OH)^2}$ | » |
| *Vanilline* . . . . . . . . . . . . . . | $C^6H^3 - \begin{matrix} CHO \\ OH \\ OCH^3 \end{matrix}$ | » |

Nous décrirons ici l'essence d'amandes amères, l'aldéhyde salicylique, l'aldéhyde anisique et la vaniline.

### ESSENCE D'AMANDES AMÈRES OU ALDÉHYDE BENZOÏQUE

$C^7H^6O$ ou $C^6H^5-COH$

**Amygdaline.** — C'est en distillant le tourteau d'amandes amères que l'aldéhyde benzoïque fut découvert en 1803. Cette aldéhyde existe tout formé dans les feuilles de certains pruniers et pêchers. Woehler et Liebig étudièrent ses réactions; Robiquet et Boutron montrèrent qu'elle ne préexiste pas dans les amandes mais qu'elle résulte de l'action de l'eau et d'un ferment spécial, l'*émulsine* ou *synaptase* contenue dans

les amandes douces ou amères, sur une substance complexe, l'*amygdaline* $C^{20}H^{27}AzO^{11}$, glucoside qu'on ne rencontre que dans les amandes amères.

Pour extraire l'amygdaline, on traite le tourteau d'amandes amères par de l'alcool concentré bouillant, on distille la plus grande partie du dissolvant, on dessèche rapidement dans le vide, on ajoute un peu d'alcool chaud, on filtre et on additionne d'éther. L'amygdaline se précipite; il suffit de la faire recristalliser dans l'alcool pour l'obtenir pure.

C'est une substance lévogyre, formée d'aiguilles incolores, solubles surtout à chaud dans l'eau et l'alcool. Elle est neutre, incolore, amère; séchée, elle fond vers 200°. Elle n'est pas vénéneuse à petite dose.

Faisons agir sur sa solution aqueuse maintenue à 40 ou 50°, soit une infusion d'amandes, soit le ferment de cette infusion que l'on précipite par l'alcool absolu, soit les acides étendus : sous ces influences, l'amygdaline s'hydratant se résoudra en glucose, essence d'amande amère et acide cyanhydrique, substances produites suivant l'équation :

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Essence.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH.}$$

D'autre part, bouillie avec une solution alcaline faible, la même substance se transforme en acide amygdalique et ammoniaque :

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + H^2O = \underset{\text{Acide amygdalique.}}{C^{20}H^{26}O^{12}} + AzH^3$$

L'amygdaline se comporte donc comme un amide glucosique répondant à la constitution :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ C \begin{array}{l} \diagup O\cdot C^6H^{10}O^4 \\ \diagdown O\cdot C^6H^{10}O^4 \end{array} \\ | \\ CO\cdot AzH^2 \end{array}$$

formule qui indique sa facile décomposition, par hydratation, en ammoniaque et *acide amygdalique :*

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ C \begin{array}{l} \diagup O\cdot C^6H^{10}O^4 \\ \diagdown O\cdot C^6H^{10}O^4 \end{array} \\ | \\ CO\cdot OH \end{array}$$

ou bien en essence d'amande amère, glucose et acide cyanhydrique.

**Essence d'amandes amères.** — Revenons à l'essence d'amande amère ou *aldéhyde benzoïque*. On la prépare généralement en délayant le tourteau d'amandes amères avec de l'eau, abandonnant le tout 24 heures en lieu tiède pour laisser le ferment agir sur l'amygdaline, puis distillant dans un courant de vapeur d'eau. La vapeur entraîne l'essence qui dis-

tille et tombe au fond du récipient. Elle est mélangée d'un peu d'acide cyanhydrique dont on la débarrasse en la rectifiant sur de l'oxyde de plomb ou de mercure.

Aujourd'hui l'aldéhyde benzoïque se prépare industriellement en saponifiant et oxydant à la fois le *toluène chloré à chaud*. Une partie de ce chlorure est chauffée avec 1,5 p. d'azotate de plomb et 10 p. d'eau; l'éther $C^6H^5\text{-}CH^2Cl$ qui se forme s'oxyde à mesure que l'eau le saponifie.

L'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzoïque se présente sous forme d'une huile incolore, très réfringente, de saveur aromatique et âcre, d'une odeur suave; sa densité est de 1,043. Elle est soluble dans 300 fois son poids d'eau; très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 179°,5.

Elle se dédouble au rouge sombre en benzine et oxyde de carbone.

L'amalgame de sodium transforme lentement l'aldéhyde benzoïque en alcool benzylique (*Friedel*) :

$$C^6H^5\text{-}CHO + H^2 = C^6H^5\text{-}CH^2.OH.$$

Elle absorbe rapidement l'oxygène de l'air et se transforme en acide benzoïque $C^6H^5\text{-}CO^2H$ :

$$C^6H^5\text{-}COH + O = C^6H^5\text{-}CO^2H.$$

On a vu plus haut que traité par la potasse alcoolique, l'hydrure de benzoïle donne un mélange équimoléculaire d'alcool benzylique et d'acide benzoïque.

L'ammoniaque aqueuse s'unit, avec perte d'eau, à l'aldéhyde benzoïque pour former l'hydrobenzamide $(C^7H^6)^3Az^2$, d'après une équation déjà donnée p. 476. Le corps ainsi formé peut s'hydrater de nouveau et reproduire l'essence d'amande amère; mais si on le chauffe avec de la potasse, il se change en une base isomérique puissante *l'amarine* $C^{21}H^{18}Az^2$ qu'on ne peut plus transformer par hydratation dans l'aldéhyde d'où l'on est parti.

L'aldéhyde benzoïque s'unit aux amines, aux amides et à l'oxyammoniaque comme à l'ammoniaque elle-même.

Les acides réagissent sur l'aldéhyde benzoïque, tantôt comme l'acide cyanhydrique ou l'acide formique, sans qu'il y ait élimination d'eau, auquel cas ils donnent les corps suivants :

$$C^6H^5\text{-}CH\begin{cases}OH\\CAz\end{cases} \quad \text{ou} \quad C^6H^5\text{-}CH\begin{cases}OH\\O\text{-}CHO\end{cases}$$

Cyanhydrine benzoïlique. — Acide benzylaloformique.

tantôt au contraire ils s'unissent avec séparation d'eau. C'est ainsi que, par une voie indirecte, on obtient l'acide cinnamique en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque.

Les autres aldéhydes s'unissent eux-mêmes à l'aldéhyde benzoïque suivant les lois communes aux aldéhydes gras ou aromatiques, tantôt se combinant directement, tantôt formant des aldanes ou anhydrides provenant de l'union de deux ou plusieurs molécules aldéhydiques avec perte d'eau :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5{-}COH} + \underset{\text{Aldéhyde vinique.}}{CH^3{\cdot}COH} = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde cinnamique.}}{C^6H^5{-}CH{=}CH{-}COH}$$

La *benzoïne* $C^{14}H^{12}O^2$ provient de l'union de deux molécule d'aldéhyde benzoïque unies sans perte d'eau au contact du cyanure de potassium.

Sous l'influence de l'acide cyanhydrique mêlé d'acide chlorhydrique étendu, l'essence d'amande amère se transforme en acide phénylglycolique :

$$C^6H^5{-}COH + CAzH + 2H^2O = C^6H^5{-}CH{\cdot}OH{-}CO^2H + AzH^3.$$

En traversant l'économie animale, l'essence d'amande amère se transforme en acide hippurique. Elle n'est pas vénéneuse lorsqu'elle est privée d'acide cyanhydrique.

### ALDÉHYDE SALICYLIQUE ou ALDÉHYDE ORTHOXYBENZOÏQUE

$$C^7H^6O^2 \text{ ou } C^6H^4 \begin{cases} OH_1 \\ COH_2 \end{cases}$$

L'aldéhyde salicylique, découvert par Pagenstecher en 1835, est l'aldéhyde de l'alcool saligénique dérivé lui-même de la salicine (V. p. 473). Cet aldéhyde se rencontre à l'état libre dans l'*essence de reine-des-prés* ou *spirea ulmaria*, et dans celle du *crepis fœtida*.

**Préparation.** — Piria obtint le premier artificiellement cet aldéhyde en oxydant la salicine ou la saligénine qui en provient.

Pour la préparer l'on peut suivre la méthode de cet auteur : l'on ajoute 3 parties de salicine à un mélange de 3 p. de bichromate de potasse, 4,5 p. d'acide sulfurique hydraté et 36 p. d'eau. On laisse d'abord réagir à froid, puis l'on chauffe un peu ; l'essence vient surnager, on la sépare par distillation.

On peut la produire synthétiquement comme il suit : dans un mélange de phénol (2 p.), soude caustique (4 p.) et eau (5 p.), on introduit peu à peu 3 p. de chloroforme, et l'on chauffe jusqu'à 50°. On ajoute ensuite de l'eau ; l'aldéhyde salicylique et son isomère, l'aldéhyde paroxybenzoïque, se forment en même temps, suivant l'équation :

$$C^6H^5{\cdot}OH + CHCl^3 + 3NaHO = 3NaCl + 2H^2O + C^6H^4 \begin{cases} OH \\ COH \end{cases}$$

en distillant, l'aldéhyde paroxybenzoïque reste dans la cornue, tandis

que l'aldéhyde salicylique est entraîné par la vapeur d'eau. On le purifie grâce à sa combinaison bisulfitique.

**Propriétés.** — C'est un liquide huileux, réfringent, d'odeur agréable, cristallisant à — 20° et bouillant à 196°,5. Sa densité est de 1,173 à 13°,5. Il est assez soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse colore les sels ferriques en violet foncé.

Il présente les propriétés générales des aldéhydes rappelées au commencement de cette leçon : Il se combine aux bisulfites alcalins; il s'unit à l'ammoniaque avec élimination d'eau, pour former l'*hydrosalicylamide* corps analogue de l'*hydrobenzamide;* il s'hydrogénise et donne l'alcool correspondant, la saligénine $C^6H^4 < {CH^2.OH \atop OH}$; il s'oxyde et se change en acide salicylique : $C^6H^4 < {OH \atop CO.OH}$.

L'aldéhyde salicylique, qu'on peut considérer comme un glycol-phénol $\overset{C^6H^4OH}{\underset{CH < {OH \atop OH}}{\parallel}}$, s'unit aux acides avec élimination d'eau pour donner des éthers tels que le diacétate $\overset{C^6H^4\text{-}OH}{\underset{CH < {OC^2H^3O \atop OC^2H^3O}}{|}}$. En tant que phénol, cet aldéhyde s'unit aux alcalis pour donner des salicylures tels que $\overset{C^6H^4\text{-}OK}{\underset{CHO}{|}}$, par exemple.

L'aldéhyde salicylique peut même décomposer les carbonates avec effervescence.

De l'aldéhyde orthoxybenzoïque il faut rapprocher ses deux isomères : l'*aldéhyde métaoxybenzoïque*, corps cristallisé, peu stable, bouillant à 240°, et l'*aldéhyde paroxybenzoïque,* fusible à 116° et sublimable sans altération.

## COUMARINE

$C^9H^6O^2$

A l'aldéhyde salicylique se rattache une substance douée d'une odeur aromatique vive et agréable, que l'on peut retirer de la fève tonka, des fleurs d'*anthoxanthum odoratum,* des feuilles de *Faham* et du mélilot. C'est la *coumarine* qu'on extrait généralement des fèves Tonka au moyen de l'alcool bouillant d'où cette substance cristallise.

M. Perkin a réalisé la synthèse de la coumarine en traitant l'hydrure de salicyle iodé par l'anhydride acétique. Dans cette réaction, il se produit d'abord de l'*acétyl-salicyle,* $C^6H^4 < {O\text{-}CO\text{-}CH^3 \atop CHO}$, et ce corps intermédiaire perdant les éléments de l'eau, engendre la coumarine $C^6H^4 < {O\text{-}CO\text{-}CH \atop CH /\!/}$.

C'est une substance d'odeur agréable, de saveur brûlante, formée

de cristaux incolores, durs, croquants sous la dent, fort peu solubles dans l'eau. En se dissolvant dans la potasse concentrée et bouillante, la coumarine absorbe une molécule d'eau et donne l'*acide coumarique* ou *acide orthoxycinnamique* $C^6H^4 \langle {OH_1 \atop (CH{=}CH{-}CO^2H)_2}$.

Il existe une *paracoumarine* correspondant à l'*acide paraoxybenzoïque.*

### ALDÉHYDE PROTOCATÉCHIQUE ET VANILLINE

$$C^6H^3 \langle {OH^2 \atop CHO} \quad \text{et} \quad C^6H^3 \begin{matrix} \diagup OH \\ - OCH^3 \\ \diagdown CHO \end{matrix}$$

**Aldéhyde protocatéchique.** — L'aldéhyde protocatéchique, aldéhyde deux fois phénolique, a été découvert par Fittig et Remsen en chauffant à 200° avec de l'eau acidulée le pipéronal ou aldéhyde méthylène-protocatéchique, qui dérive lui-même de l'oxydation de l'acide pipérique $C^{12}H^{10}O^4$:

$$\underset{\text{Pipéronal.}}{C^6H^3 \begin{cases} CHO \\ O \diagdown \\ O \diagup \end{cases} CH^2} = \underset{\text{Aldéhyde protocatéchique.}}{C^6H^3 \begin{cases} CHO \\ OH \\ OH \end{cases}} + C.$$

Il se sépare en effet du carbone dans cette singulière réaction.

On obtient aussi cet aldéhyde par la méthode générale qui consiste à chauffer avec une solution alcaline un mélange de chloroforme et du phénol dont on veut faire l'aldéhyde. Le phénol qui convient dans ce cas est la pyrocatéchine :

$$\underset{\text{Pyrocatéchine.}}{C^6H^4(OH)^2} + CHCl^3 + 3KOH = \underset{\text{Aldéhyde protocatéchique.}}{C^6H^3 \langle {CHO \atop (OH)^2}} + 3KCl + 2H^2O.$$

Cet aldéhyde forme des cristaux solubles dans l'eau, fusibles à 150° en s'altérant. L'hydrogène naissant le change en alcool protocatéchique $C^6H^3(OH)^2CH^2OH$; l'oxygène, en acide protocatéchique $C^6H^3(OH)^2CO^2H$.

**Vanilline** $C^8H^8O^3$. — Aux corps précédents se rattache une substance fort importante par ses applications : l'*essence de vanille*, *vanilline* ou givre de vanille, qui n'est autre que l'aldéhyde méthyl-protocatéchique $C^6H^3(OH)_4(OCH^3)_3CHO_1$. M. Carles en a établi la composition en 1869, M. Tiemann en a fait la synthèse en 1874.

On peut l'extraire de la vanille naturelle. A cet effet, on râpe les gousses et on les épuise par l'éther, qui dissout la vanilline et la laisse comme résidu après distillation; on la purifie en l'unissant au bisulfite de soude, puis ajoutant un acide et agitant avec de l'éther qui, en s'évaporant, abandonne la vanilline cristallisée. Les gousses de vanille en renferment 1,5 à 2 %.

On peut aussi la reproduire artificiellement : 1° en oxydant la *coniférine* $C^{16}H^{22}O^{8},2H^{2}O$, glucoside qu'on extrait de la sève du pin, et qui est apte à se dédoubler, sous l'influence de l'émulsine, en glucose et alcool coniférylique $C^{6}H^{3}(OH)(OCH^{3})(C^{3}H^{4}\cdot OH)$. L'oxydation transforme le groupe $C^{3}H^{4}\cdot OH$ de cet alcool en CHO et produit ainsi la vanilline.

2° On peut aussi, et c'est le procédé usité aujourd'hui, oxyder l'acétyleugénol $C^{6}H^{3}\begin{cases}(CH{=}CH{-}CH^{3})_{1}\\(OCH^{3})_{3}\\OC^{2}H^{3}O_{4}\end{cases}$ ou l'éthyleugénol par le permanganate de potasse. Quand ce réactif ne se réduit plus, on sépare par filtration l'oxyde de manganèse qui s'est formé, on sature par de la soude, on évapore, acidule la solution et reprend par l'éther qui enlève la vanilline.

3° On peut enfin obtenir cette même substance en traitant le gaïacol par la soude et le chloroforme.

La vanilline cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 81°. Son odeur est celle de la vanille; faible à froid, elle s'exalte à chaud. Elle est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Elle ne distille que difficilement, vers 280°, en se résinifiant et se sublimant en partie.

Ses propriétés générales sont celles des aldéhydes et des phénols. Elle décompose les carbonates et sature les bases alcalines et terreuses.

Abandonnée à l'air, elle s'oxyde lentement en se transformant en *acide vanillique* : $C^{6}H^{3}(OH)(OCH^{3})CO^{2}H$.

La potasse fondante la fait passer à l'état d'acide protocatéchique $C^{6}H^{3}(OH)^{2}\text{-}CO^{2}H$. L'hydrogène naissant la change en alcool vanillique $C^{6}H^{3}(OH)(OCH^{3})CH^{2}\cdot OH$ fusible à 103°.

L'acide chlorhydrique la dédouble à 180° en aldéhyde protocatéchique $C^{6}H^{3}(OH)^{2}CHO$ et chlorure méthylique $CH^{3}Cl$.

## (B) — ACÉTONES AROMATIQUES

Les acétones aromatiques sont les produits directs de l'oxydation des alcools secondaires qu'elles peuvent reproduire par leur hydrogénation. Pour des raisons déjà exposées ailleurs, l'on admet que ces acétones contiennent le radical CO unissant deux restes carbonés tels que $CH^{3}$ ou $C^{6}H^{5}$. Ainsi l'on a :

| | | |
|---|---|---|
| $CH^{3}-CO-CH^{3}$ ; | $CH^{3}-CO-C^{6}H^{5}$ ; | $C^{6}H^{5}-CO-C^{6}H^{5}$ |
| Diméthylkétone ou acétone ordinaire. | Méthylphénylkétone ou méthylbenzoïle. | Diphénylkétone ou benzophénone. |

Les acétones aromatiques s'obtiennent par les méthodes générales mentionées page 185 à propos de la série grasse, savoir : 1° distillation sèche des sels organiques de chaux ou de plomb; 2° oxydation

des alcools secondaires correspondants; 3° réaction des chlorures acides sur les radicaux organométalliques; 4° il faut ajouter ici, en ce qui concerne les acétones aromatiques, l'action des chlorures acides sur les hydrocarbures en présence du chlorure d'aluminium. Ainsi l'on a :

$$CH^3 \cdot COCl + C^6H^6 = CH^3\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + HCl$$

Chlorure d'acétyle. Benzine. Méthylphénylkétone. Acide chlorhydrique.

ou

$$2C^6H^6 + COCl^2 = C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + 2HCl$$

Benzine. Oxychlorure de carbone. Diphénylkétone.

Les propriétés générales de ces acétones ont été énumérées page 186. Elles s'hydrogénisent pour donner les alcools secondaires correspondants; elles se combinent à l'ammoniaque avec élimination d'eau; elles s'unissent aux bisulfites pour former des corps cristallisables, etc.

Voici la liste des principales acétones aromatiques :

### TABLEAU DES PRINCIPALES ACÉTONES AROMATIQUES.

#### (A) *Acétones benzéniques.*

| NOMS. | FORMULES. | FOND A : | BOUT A : |
|---|---|---|---|
| *Diphénylkétone ou benzophénone* | $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ | 48° | 305° |
| *Phénylcrésylkétone* | $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4(CH^3)$ | 55° | 311° |
| *Phénylbenzylkétone* | $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2 \cdot C^6H^5$ | 55° | » |
| *Dibenzylacétone* | $C^6H^5 \cdot CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2 \cdot C^6H^5$ | 30° | 320° |
| *Benzoïne* (acétone-alcool) | $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH \cdot OH\text{-}C^6H^5$ | 133° | » |
| *Dibenzoïle* (diacétone) | $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ | 90° | » |

#### (B) *Acétones mixtes.*

| NOMS. | FORMULES. | FOND A : | BOUT A : |
|---|---|---|---|
| *Méthylphénylkétone ou acétophénone* | $CH^3\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ | 20° | 202° |
| *Éthylphénylkétone* | $C^2H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ | » | 210° |
| *Méthylbenzylacétone* | $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$ | » | 214° |

#### (C) *Acétones naphtyléniques, etc.*

| NOMS. | FORMULES. | | FOND A : | BOUT A : |
|---|---|---|---|---|
| *Dinaphtylacétone* | $C^{10}H^7\text{-}CO\text{-}C^{10}H^7$ | α | » | 133° |
| | | β | » | 125° |
| | | γ | » | 164° |
| *Diphénylène-acétone* | $C^6H^4\text{-}CO\text{-}C^6H^4$ (liés) | | 84° | 336° |
| *Anthraquinone, etc.* | $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} C^6H^4$ | | 273° | » |

La plupart de ces acétones ne présentant pas d'intérêt spécial, on se bornera à décrire ici comme types la *benzophénone* et l'*acétophénone*. On a déjà fait (p. 461) l'étude de l'*anthraquinone*.

### BENZOPHÉNONE ou DIPHÉNYLKÉTONE

$C^{13}H^{10}O$ ou $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5$

La benzophénone ou diphénylkétone, découverte par M. Péligot en distillant le benzoate de chaux, a été surtout étudiée par M. Chancel.

Lorsqu'on décompose le benzoate calcique par la chaleur, les vapeurs qui passent de 300° à 325° sont de la benzophénone presque pure : en refroidissant elles cristallisent dans le récipient.

On peut obtenir encore cette substance, soit par l'oxydation du diphénylméthane, soit en faisant agir l'oxychlorure de carbone sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium.

La benzophénone forme de beaux prismes rhomboïdaux, fusibles à 48°, bouillant à 305°.

Traitée par l'hydrogène naissant, elle donne un alcool secondaire, le *benzhydrol* $C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$ (*Linnemann*). Par une hydrogénation plus puissante, elle se transforme en diphénylméthane $(C^6H^5)^2{=}CH^2$.

Chauffée à 260° avec de la chaux sodée, elle se dédouble en benzine et benzoate sodique $C^6H^5\text{-}CO\cdot ONa$ :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + NaOH = C^6H^5\text{-}CO\text{-}ONa + C^6H^6.$$

### ACÉTOPHÉNONE ou MÉTHYLPHÉNYLKÉTONE

$C^8H^8O$ ou $CH^3\text{-}CO\text{-}C^6H^5$

Elle s'obtient en soumettant à l'action de la chaleur un mélange intime d'acétate et de benzoate de chaux à molécules égales. On peut aussi faire agir le chlorure d'acétyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

Elle forme des lamelles fusibles à 20°,5, bouillant à 202°.

L'hydrogène naissant la transforme en alcool éthylphénylique secondaire $CH^3\text{-}CH.OH\text{-}C^6H^5$.

Elle est douée de propriétés soporifiques qui l'ont fait employer en médecine sous le nom inacceptable d'*hypnone*.

---

# TRENTE-SEPTIÈME LEÇON

ACIDES AROMATIQUES : GÉNÉRALITÉS; CLASSIFICATION. — ACIDES MONOBASIQUES : ACIDES BENZOÏQUE, HIPPURIQUE, CINNAMIQUE, PHÉNYLPROPIOLIQUE, ATROPIQUE.

**Généralités sur les acides aromatiques.** — Les premiers acides aromatiques connus furent extraits des produits naturels (acides benzoïque, cinnamique, salicylique, gallique, tannique, etc.). Mais on les obtient le plus souvent aujourd'hui artificiellement. Ils possèdent toutes les propriétés générales des acides de la série grasse et peuvent être préparés par les méthodes que nous avons indiquées en parlant de ces acides aux pages 191, 195 et 227 de ce volume.

Mais, contrairement à ce qui se passe pour les acides que nous connaissons déjà, on peut aisément obtenir les acides aromatiques en oxydant les hydrocarbures cycliques à chaînes latérales, ou ceux qui dérivent de plusieurs noyaux benzéniques juxtaposés. C'est ainsi que par remplacement du chaînon $-CH^3$ par $-C\begin{smallmatrix}\leqslant O\\ < OH\end{smallmatrix}$ ou $(CO^2H)'$, le toluène $C^6H^5(CH^3)$ donnera l'acide benzoïque $C^6H^5(CO^2H)$, et que ce même acide pourra dériver du remplacement du chaînon $C^2H^5$ de l'éthylbenzine $C^6H^5(C^2H^5)$ par le carboxyle $CO^2H$. Par le même mécanisme, l'acide phtalique $C^6H^4(CO^2H)^2$ se produira dans l'oxydation du xylène $C^6H^4(CH^3)^2$ ou de la naphtaline $C^6H^4=C^4H^4$.

Théoriquement ou réellement on peut rattacher les acides aromatiques aux alcools primaires : ils en dérivent par le remplacement de de $H^2$ par O dans les chaînons latéraux $CH^2(OH)$, caractéristiques de ces alcools ; ainsi :

| | | |
|---|---|---|
| $C^6H^5(CH^2 \cdot OH)$ | répond à | $C^6H^5(CO \cdot OH)$ |
| Alcool benzylique. | | Acide benzoïque. |

Le groupe CO.OH ou $(CO^2H)'$ schématisera donc, comme dans la série grasse, la fonction acide : il devra même paraître dans la molécule autant de fois que l'expérience démontrera qu'elle sature successivement de molécules de potasse ou de soude, une fois si l'acide est monobasique, deux fois s'il est bibasique, etc. C'est ainsi qu'on représente par $C^6H^5(CO^2H)$ l'acide benzoïque *monobasique*, par $C^6H^4(CO^2H)^2$ l'acide phtalique *bibasique*, et par $C^6H^3(CO^2H)^3$ l'acide trimésique qui est *tribasique*.

Comme les acides gras, les acides aromatiques doivent être divisés en *acides à fonctions simples* et *acides à fonctions mixtes*. Les trois acides benzoïque, phtalique et trimésique que nous venons de citer

sont des acides proprement dits ou à *fonctions simples;* au contraire l'acide oxybenzoïque $C^6H^4 < {OH \atop CO^2H}$, *acide* par son chaînon $CO^2H$, *phenol* par l'oxhydrile OH fixé au noyau benzénique, est un acide mixte, c'est un *acide-phénol.* L'acide formobenzoïlique ou phénylglycollique $C^6H^5-CH < {OH \atop CO^2H}$ est un *acide-alcool.* L'acide vanillique $C^6H^3 \begin{smallmatrix} / OH \\ - OCH^3 \\ \backslash CO^2H \end{smallmatrix}$ est à la fois *acide-phénol* et *éther phénolique.*

Nous étudierons donc successivement dans les acides aromatiques les *acides à fonctions simples* et les *acides à fonctions mixtes* (acides-phénols, acides-alcools, acides-aldéhydes, acides-acétones, acides-éthers, etc...). Dans chacune de ces deux grandes divisions nous décrirons les acides mono, bi, tribasiques, etc.

**Production des acides aromatiques.** — 1° Le procédé théorique permettant d'arriver aux divers acides aromatiques consisterait à oxyder les alcools primaires ou les aldéhydes qui leur correspondent. Les alcools primaires naturels sont rares il est vrai, mais les aldéhydes aromatiques sont assez répandus et peuvent souvent servir à préparer ces acides, L'aldéhyde benzoïque, l'hydrure de salicyle par exemple, donnent en s'oxydant les acides correspondants, benzoïque ou salicylique :

$$\underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{C^6H^4(OH)COH} + O = \underset{\text{Acide salicylique.}}{C^6H^4(OH)CO \cdot OH}$$

On a vu (p. 476) que l'action de la potasse alcoolique sur les aldéhydes donne à la fois naissance à l'acide et à l'alcool qui répondent à ces aldéhydes. Les alcools ainsi produits peuvent à leur tour être changés par leur oxydation en acides correspondants.

2° Un procédé plus pratique et plus apte que le précédent à être généralisé, consiste à partir des hydrocarbures aromatiques *à chaînes latérales*, et à les oxyder directement. L'on sait que dans ces cas l'oxydation entame l'une après l'autre les chaînes périnucléaires de l'hydrocarbure. Ainsi le cymène donne successivement :

$$\underset{\text{Cymène.}}{C^6H^4 < {CH^3_1 \atop C^3H^7_4}} \quad ; \quad \underset{\text{Acide paratoluique.}}{C^6H^4 < {CH^3_1 \atop CO^2H_4}} \quad ; \quad \underset{\text{Acide paraphtalique.}}{C^6H^4 < {CO^2H_1 \atop CO^2H_4}}$$

Si les chaînes latérales sont complexes, le réactif porteur d'oxygène les détache et les oxyde, mais en laissant le dernier des chaînons carbonés de ces chaînes adhérent au noyau benzénique et transformé en $CO^2H$. Ainsi l'on a :

$$\underset{\text{Cymène.}}{C^6H^4 < {CH^3 \atop CH^2-CH^2-CH^3}} + 5O = \underset{\text{Acide toluique.}}{C^6H^4 < {CH^3 \atop CO^2H}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + H^2O$$

L'oxydation des hydrocarbures cycliques est assez aisée. On recourt soit à l'acide nitrique étendu (qui donne aussi parfois des acide nitrés), soit au permanganate de potasse, soit à l'acide chromique libre, soit au mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

L'on a déjà dit p. 412 que la basicité de l'acide ainsi formé par oxydation définitive est égale au nombre des chaînes latérales de l'hydrocarbure oxydé ou au nombre de points d'attache de ces chaînes au noyau benzénique. C'est ainsi que le mésitylène $C^6H^3 \equiv (CH^3)^3$ donnera l'acide tribasique $C^6H^3 \equiv (CO^2H)^3$ et que la naphtaline $C^6H^4 = (C^4H^4)''$ donnera l'acide phtalique $C^6H^4 = (CO^2)^2$.

3° D'un hydrocarbure aromatique quelconque l'on peut passer à un acide contenant un *nombre supérieur d'atomes de carbone*. Pour y parvenir l'on recourt à l'acide sulfurique concentré, qui transforme d'abord l'hydrocarbure en *acide sulfoné* correspondant, puis l'on fait agir sur cet acide le cyanure de potassium, qui remplace $SO^3H$ par CAz. Le cyanure ainsi produit, bouilli avec de la potasse, se transforme en sel de potassium du nouvel acide en perdant de l'ammoniaque. C'est ainsi qu'on passe successivement de la benzine $C^6H^6$ à l'acide benzinosulfoné $C^6H^5(SO^3H)$, au cyanure de phényle $C^6H^5(CAz)$, enfin à l'acide benzoïque $C^6H^5(CO^2H)$. On obtient de même les acides bibasiques, comme l'indiquent les équations suivantes :

1° $C^6H^4(SO^3H)^2 + 2CAzK = C^6H^4(CAz)^2 + 2SO^3KH$
Acide benzine-disulfoné. — Dicyanure de phénylène. — Sulfite de K.

2° $C^6H^4(CAz)^2 + 2KHO + 2H^2O = C^6H^4(CO^2K)^2 + 2AzH^3$
Cyanure de phénylène. — Phtalate de K. — Ammoniaque.

De ce procédé l'on peut rapprocher celui qui consiste à passer presque par les mêmes transformations, en commençant non à sulfoner, mais à bromer *à chaud* le noyau de l'hydrocarbure. En voici un exemple :

1° $C^6H^4 \begin{matrix} < CH^3 \\ < Br \end{matrix} + CAzK = KBr + C^6H^4 \begin{matrix} < CH^3 \\ < CAz \end{matrix}$
Bromure de crésyle. — Cyanure de crésyle.

2° $C^6H^4 \begin{matrix} < CH^3 \\ < CAz \end{matrix} + KHO + H^2O = C^6H^4 \begin{matrix} < CH^3 \\ < CO^2K \end{matrix} + AzH^3$
Toluate de K.

4° L'on peut obtenir aussi les acides aromatiques en recourant à l'action de l'oxychlorure de carbone sur les hydrocarbures en présence du chlorure d'aluminium anhydre (*Friedel*). Il suffit de reprendre le produit par de l'eau pour obtenir l'acide correspondant. Ainsi l'on a :

$C^6H^6 + COCl^2 = C^6H^5\text{-}COCl + HCl$
Benzine. — Oxychlorure de carbone. — Chlorure de benzoïle.

Ce dernier procédé donne des résultats complexes, le chlorure d'abord formé réagissant généralement à son tour sur l'hydrocarbure primitif :

$$C^6H^5-COCl + C^6H^6 = HCl + C^6H^5-CO-C^6H^5$$

Chlorure de benzoïle. Benzine. Benzophénone.

5° L'on doit mentionner encore ici la méthode de Würtz, consistant à faire agir, en présence d'un métal alcalin, l'éther chloroxycarbonique sur les hydrocarbures préalablement bromés à chaud :

$$CH^3-C^6H^4Br + Cl\cdot CO\cdot OC^2H^5 + Na^2 = NaBr + NaCl + CH^3-C^6H^4-CO\cdot OC^2H^5$$

Toluène bromé. Éther chloroxycarbonique. Éther éthyltoluique.

6° On peut aussi quelquefois recourir à l'action de l'anhydride carbonique, en présence du sodium, sur les hydrocarbures bromés dans le noyau :

$$C^6H^5Br + CO^2 + 2\,Na = C^6H^5\cdot CO^2Na + NaBr$$

ou bien faire réagir directement l'acide carbonique sur l'hydrocarbure mélangé de chlorure d'aluminium.

## ACIDES AROMATIQUES PROPREMENT DITS

### (A) *Acides monobasiques en* $C^nH^{2n-8}O^2$.

L'acide benzoïque est le premier de ces acides. Nous venons de voir comment on les obtient: Avant de décrire leurs propriétés générales, donnons ici la liste, la constitution et les points de fusion des principaux termes de cette famille.

*Liste des principaux acides en* $C^nH^{2n-8}O^2$.

| NOMS. | FORMULES. | CONSTITUTION. | FOND A : |
|---|---|---|---|
| *Acide benzoïque* . . . . . . . . | $C^8H^6O^2$ | $C^6H^5-CO^2H$ | 121°,4 |
| — *toluique* . . . . . . . . . | $C^8H^8O^2$ | $C^6H^4 < {CH^3 \atop CO^2H}$ *ortho* / *méta* / *para* | 102° / 106° / 178° |
| — *α-toluique* . . . . . . . . | $C^8H^8O^2$ | $C^6H^5-CH^2-CO^2H$ | 76° |
| — *xylique* . . . . . . . . . . | $C^9H^{10}O^2$ | $C^6H^3 \lessgtr {(CH^3)^2_{1.3} \atop CO^2H_4}$ | 126° |
| — *paraxylique* . . . . . . . . | $C^9H^{10}O^2$ | $C^6H^3 \lessgtr {(CH^3)^2_{3.4} \atop CO^2H_1}$ | 163° |
| — *α-xylique* . . . . . . . . | $C^9H^{10}O^2$ | $C^6H^4 < {CH^3 \atop CH^2-CO^2H}$ | 42° |
| — *mésitylénique* . . . . . . . | $C^9H^{10}O^2$ | $C^6H^3 \lessgtr {(CH^3)^2_{1.3} \atop CO^2H_5}$ | 166° |

| NOMS. | FORMULES. | CONSTITUTION. | FOND À : |
|---|---|---|---|
| Acide *phénylpropionique ou hydrocinnamique* . . . . . . | $C^9H^{10}O^2$ | $C^6H^5-CH^2-CH^2-CO^2H$ | 47° |
| — *cuminique* . . . . . . . . | $C^{10}H^{12}O^2$ | $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} C^3H^7 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$ | 115° |
| — *isocuminique* . . . . . . . | $C^{10}H^{12}O^2$ | » | 51° |
| — *homocuminique* . . . . . . | $C^{11}H^{14}O^2$ | $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} C^3H^7 \\ CH^2-CO^2H \end{smallmatrix}$ | 52° |

**Propriétés générales.** — Les acides en $C^nH^{2n-8}O^2$ possèdent l'ensemble des caractères des acides gras : mêmes combinaisons avec les bases qui les salifient et les alcools qui les éthérifient; même réduction en aldéhyde correspondant sous l'influence de l'hydrogène naissant, et grâce à l'élimination d'une molécule d'eau, réduction ici plus facile que dans le cas des acides gras; même transformation de ces aldéhydes en alcools sous l'influence d'une réduction plus avancée; mêmes réactions que les acides gras au contact du protochlorure ou du perchlorure de phosphore qui donnent avec eux des chloranhydrides; même formation d'amides lorsqu'on traite ces chloranhydrides, ou les éthers de ces acides aromatiques, par l'ammoniaque aqueuse, etc. Il nous suffit donc d'indiquer ici ces propriétés générales communes.

Ces acides, les polybasiques aussi bien que les monobasiques, chauffés avec de la chaux en excès, perdent le ou les groupes $CO^2$ de leurs carboxyles $CO^2H$ et donnent naissance à l'hydrocarbure fondamental dont ils dérivent; celui-ci, peut réciproquement leur donner naissance par assimilation inverse de ces groupes $CO^2$ suivant les méthodes ci-dessus indiquées. Ainsi, lorsque l'on chauffe l'acide toluique mêlé de chaux, l'on a :

$$\underset{\text{Acide toluique.}}{C^6H^4(CH^3)CO^2H} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5(CH^3)} + \underset{\text{Carbonate calcique.}}{CO^3Ca}$$

Si l'on chauffe directement sans excès de base les sels alcalins ou terreux de ces acides, ou si on les distille à sec après les avoir intimement mélangés à un formiate, on obtient dans le premier cas l'acétone, dans le second l'aldéhyde qui correspondent à l'acide employé. Exemples :

1er cas: $$\underset{\text{Benzoate de Ca.}}{(C^6H^5-CO^2)^2Ca} = \underset{\text{Diphénylkétone.}}{C^6H^5-CO-C^6H^5} + \underset{\text{Carbonate de Ca.}}{CO^3Ca}$$

2e cas : $$\underset{\text{Benzoate de K.}}{C^6H^5-CO^2K} + \underset{\text{Formiate de K.}}{CHO-OK} = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5-CH=O} + \underset{\text{Carbonate de K.}}{CO^3K^2}$$

L'acide nitrique concentré, quelquefois même l'acide ordinaire, fait passer tous ces acides à l'état d'*acides nitrés*, et toujours nitrés dans le

noyau. L'hydrogène naissant transforme assez aisément ces composés nitrés en corps amidés tels que $C^6H^4(AzH^2)(CO^2H)$.

Le chlore ou le brome, à froid ou à chaud, agissent sur ces acides comme sur les hydrocarbures aromatiques : à froid, ils se substituent dans le noyau benzique ; à chaud, ou en présence de l'iode, ils se substituent à l'hydrogène de la chaîne latérale. Ainsi l'on a :

*A froid :* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix} \right. + Br^2 = HBr + C^6H^3Br \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix} \right.$

Acide toluique. — Acide bromotoluique.

*A chaud :* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix} \right. + Br^2 = HBr + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2Br \\ CO^2H \end{matrix} \right.$

Acide toluique. — Acide bromométhyl-benzoïque.

Le premier de ces acides traité par la potasse donne l'*acide-phénol* oxytoluique $C^6H^3(OH) \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix} \right.$, le second, l'*acide-alcool* tollylénique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2OH \\ CO^2H \end{matrix} \right.$.

## ACIDE BENZOÏQUE

$C^7H^6O^2$ ou $C^6H^5\text{-}CO^2H$

L'acide benzoïque est comme le type des acides aromatiques. On le préparait déjà dès le commencement du dix-septième siècle, sous le nom de *fleurs de benjoin*, par la distillation sèche de la résine qui porte ce nom. Lemery démontra que les *fleurs* de benjoin constituaient un acide particulier; Rouelle, en 1771, signala le premier sa présence dans les urines des herbivores; Scheele, en 1794, le rencontra dans celles de l'homme et surtout des enfants. C'est au beau travail de Woehler et Liebig que l'on doit la connaissance des relations qui unissent l'acide benzoïque à l'essence d'amande amère (1832). Un an après, et simultanément, Peligot et Mitscherlich montraient que distillés avec de la chaux les benzoates se dédoublent en benzine et acide carbonique.

**État naturel et préparation.** — L'acide benzoïque existe tout formé dans le benjoin, le styrax, les baumes de Tolu et du Pérou, le castoréum. Brugnatelli dit l'avoir trouvé dans une pierre extraite de la vessie d'un homme. Il apparaît en effet dans les urines qui se putréfient. Il se forme encore lorsqu'on oxyde brusquement les substances albuminoïdes.

On l'obtient par l'oxydation au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, de l'essence d'amande amère, de l'acide cinnamique, du cumène, du toluène. Les différentes méthodes générales exposées plus haut pour la préparation des acides aromatiques s'appliquent toutes à la production de l'acide benzoïque.

Le plus ancien procédé, dû à Blaise de Vigenère, date de 1608; il consistait à sublimer le benjoin dans un vase de tôle recouvert d'une feuille de papier buvard, collée sur les bords et surmontée d'un cône de carton

épais (fig. 112). Les vapeurs d'acide benzoïque filtrant à travers le papier qui arrête beaucoup d'impuretés, forment de belles aiguilles blanches dans le cône récepteur. Cette méthode ne peut donner qu'un faible rendement.




Fig. 112. — Sublimation du benjoin pour extraire l'acide benzoïque.

Il vaut mieux faire bouillir le benjoin en poudre avec un lait de chaux, filtrer, puis précipiter l'acide benzoïque par addition à la liqueur d'un peu d'acide chlorhydrique. On le purifie ensuite par sublimation ou cristallisation dans l'eau bouillante.

L'acide benzoïque est aujourd'hui industriellement fabriqué en partant d'un acide existant dans l'urine des herbivores, l'acide hippurique (Voir t. I, p. 339). Ces urines concentrées au quart de leur volume sont additionnées d'acide chlorhydrique et de 10 pour 100 de sel marin. Dans ce milieu où il est peu soluble, l'acide hippurique se précipite. Il suffit de le faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour obtenir du glycocolle qui reste dissous et de l'acide benzoïque qui se dépose :

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{\begin{matrix} CH^2 \cdot AzH \cdot C^7H^5O \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + H^2O = \underset{\text{Glycocolle.}}{\begin{matrix} CH^2 \cdot AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2}$$

On prépare encore beaucoup d'acide benzoïque, pour les besoins de l'industrie, en oxydant lentement par l'acide nitrique étendu, le toluène chloré à chaud ou *chlorure de benzyle*.

**Propriétés.** — L'acide benzoïque cristallise en aiguilles ou lamelles brillantes, fusibles à 121°,4, bouillant à 249°, sublimables avant cette température. Mille parties d'eau à 4° en dissolvant 1 p. 82 et à 100 degrés 58 parties 7 (*Bourgoin*). Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Par les réducteurs : zinc en poudre, amalgame de sodium, etc., l'acide benzoïque donne de l'essence d'amande amère.

L'acide iodhydrique le transforme successivement à 280° en toluène, puis en hydrure d'heptyle $C^7H^{16}$.

Les oxydants énergiques le détruisent. Il se fait de l'acide carbonique et de l'acide formique, en *même temps que de l'acide phtalique*, synthèse bien inattendue au cours d'une réaction oxydante.

Le chlore, le brome, le perchlorure d'antimoine, produisent avec lui des mélanges d'acides chloro- ou bromobenzoïques qui, bouillis avec les alcalis ou l'hydrate de plomb, donnent les trois acides oxybenzoïques isomères $C^6H^4(OH)CO^2H$.

L'acide nitrique produit pareillement trois acides, ortho-, méta-, para-, nitrobenzoïques isomères $C^6H^4(AzO^2)CO^2H$, et trois acides dinitrobenzoïques $C^6H^3(AzO^2)^2CO^2H$. Réduits par l'hydrogène sulfuré ou par l'étain en solution acide, les premiers se transforment dans les trois acides amidobenzoïques $C^6H^4(AzH^2)CO^2H$ correspondants.

Distillé avec la chaux ou les alcalis, l'acide benzoïque fournit de la benzine $C^6H^6$ et de la diphénylkétone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ :

$$C^6H^5\text{-}CO^2H + 2KHO = C^6H^6 + CO^3K^2 + H^2O$$

et

$$2C^6H^5\text{-}CO^2H + 2KHO = C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + CO^3K^2 + 2H^2O$$

Les autres dérivés de l'acide benzoïque sont ceux que donneraient, dans les mêmes conditions, les acides gras ordinaires : on connaît un acide benzoïque anhydre $C^7H^5O\cdot O\cdot C^7H^5O$ ; un chlorure de benzoïle $C^7H^5OCl$ ; des éthers benzoïques, etc.... Tous ces corps s'obtiennent par les méthodes déjà décrites à propos des acides gras.

**Benzoates.** — Ils sont généralement solubles et bien cristallisés.

Le *benzoate de potassium* $C^7H^5O^2K + 3H^2O$ est fort-soluble dans l'eau et même dans l'alcool. Le *benzoate de soude* $C^7H^5O^2Na + H^2O$ forme des aiguilles efflorescentes d'un goût douceâtre et nauséeux. Ces deux sels ont été employés en médecine contre la gravelle et la goutte. Le *benzoate de peroxyde de fer* est en aiguilles jaunâtres insolubles, qui permettent jusqu'à un certain point de caractériser l'acide benzoïque et de doser les sels ferriques : Ce sel basique de fer contient 17,5 0/0 de métal ; on l'obtient en précipitant le chlorure ferrique par un benzoate légèrement alcalinisé, puis portant à l'ébullition.

Le *benzoate d'éthyle* ou *éther benzoyléthylique* est un liquide incolore d'odeur agréable, bouillant à 214°, insoluble dans l'eau ; l'ammoniaque le transforme à 100 degrés en alcool ordinaire et benzamide $C^7H^5O,AzH^2$.

**Usages.** — Ingéré, l'acide benzoïque se change dans l'économie en acide hippurique en s'unissant au glycocolle l'un des produits constants de la désassimilation des albuminoïdes :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Glycocolle.}}{\begin{array}{c}CH^2\text{-}AzH^2\\ |\\ CO^2H\end{array}} = H^2O + \underset{\text{Acide hippurique.}}{\begin{array}{c}CH^2\text{-}AzH\cdot C^7H^5O\\ |\\ CO^2H\end{array}}$$

Aussi, sous l'influence de la médicamentation benzoïque ou cinnamique (ces acides doivent être employés en solutions alcooliques), à la suite de l'usage des pruneaux et de toutes les substances végétales où existent ces deux acides, les urines s'acidifient-elles notablement ; leur ammoniacalité, si elle existe, disparaît rapidement, aussi bien que les dépôts phosphatiques de chaux ou de magnésie.

Réciproquement dans les urines qui deviennent ammoniacales, et spécialement dans celles qui se putréfient, l'acide benzoïque se produit aux dépens de l'acide hippurique normal et peut quelquefois apparaître sous forme de dépôts.

On a prétendu que l'ingestion de l'acide benzoïque ou des benzoates diminue la quantité d'urates et d'acide urique qui se forment dans la goutte et la gravelle. Cette affirmation mériterait d'être examinée de plus près.

## ACIDE HIPPURIQUE

La synthèse de cet acide, que l'on trouve à l'état normal dans l'urine des herbivores et des carnivores, a été réalisée par Dessaignes en faisant agir la benzamide sur l'acide monobromacétique. L'on a :

$$\underset{\text{Acide bromacétique.}}{\begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + \underset{\text{Benzamide.}}{Az \begin{matrix} \diagup H^2 \\ \diagdown C^7H^5O \end{matrix}} = \underset{\text{Acide hippurique.}}{\begin{matrix} CH^2-AzH \cdot C^7H^5O \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + HBr$$

Ainsi qu'on l'a dit, les acides étendus bouillants dédoublent l'acide hippurique en acide benzoïque $C^7H^5O.OH$ et glycocolle $\begin{matrix} CH_2\text{-}AzH_2 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$.

Nous reviendrons sur cet acide hippurique en chimie biologique.

## ACIDES TOLUIQUES

$$C^8H^8O^2 \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CO^2H \end{matrix}$$

On obtient les trois acides toluiques isomères en traitant par le cyanure de potassium alcoolique chacun des trois toluènes chlorés à froid ortho-, méta- et para-, puis faisant bouillir les cyanures ainsi produits avec de l'acide chlorhydrique étendu qui, enlevant les éléments de l'ammoniaque, laisse les acides toluiques :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CAz \end{matrix} + 2H^2O = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CO^2H \end{matrix} + AzH^3.$$

Ils jouissent des propriétés générales de l'acide benzoïque.

Oxydés par le permanganate, les acides toluiques donnent, suivant qu'ils sont ortho, méta ou para, les trois acides *phtalique ordinaire, méta-* ou *isophtalique*, et ***para-*** **ou** ***téréphtalique.***

**L'acide *orthotoluique*** fond à 102°, l'acide *méta-*, plus soluble que les deux autres, fond à 106°; l'acide *para-* fond à 178 et bout à 274°.

**Acide alphatoluique ou phénylacétique** $C^6H^5$-$CH^2$-$CO^2H$. — C'est un quatrième isomère des acides précédents ; il fut découvert par Cannizzaro. On l'obtient en faisant agir le chlore sur le toluène en vapeurs, puis traitant le chlorure de benzyle formé, successivement par le cyanure de potassium et par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise en lamelles brillantes fusibles à 76°, bouillant à 261°. Par oxydation il donne de l'acide benzoïque.

## (B) *Acides aromatiques en* $C^nH^{2n-10}O^2$ ; $C^nH^{2n-12}O^2$, *etc.*

Ces acides dérivent d'hydrocarbures portant, greffés sur le noyau benzénique, des chaînons gras *non saturés*, ou bien ils se rattachent aux hydrocarbures complexes tels que la naphtaline, l'anthracène, etc., par substitution de $CO^2H$ à H. A l'exception de un ou deux qui présentent de l'intérêt, ces corps ne méritent ici qu'une simple mention générale. Parmi ces acides nous citerons :

*Dans la série benzénique.*

| | | |
|---|---|---|
| *L'acide cinnamique* . . . . . . . | $C^6H^5-CH=CH-CO^2H$ | bout à 133° |
| — *atropique*. . . . . . . . | $C^6H^5 \lessgtr \begin{matrix} C=CH^2 \\ CO^2H \end{matrix}$ | — 106° |
| — *phénylpropionique* . . . . | $C^6H^5-C \equiv C-CO^2H$ | — 136° |

*Dans les autres séries.*

| | | |
|---|---|---|
| *L'acide α-naphtoïque*. . . . . . . | $C^{10}H^7-CO^2H$ | bout à 160° |
| — *β-naphtoïque*. . . . . . . | $C^{10}H^7-CO^2H$ | — 182° |
| — *diphénylcarboxylique*. . . | $C^6H^5-C^6H^4-CO^2H$ | — 111° |
| — *anthracène carboxylique*. . | $C^{14}H^9-CO^2H$ | — 206° |

De ces acides, les plus importants sont l'*acide cinnamique* et l'*acide atropique*. Nous dirons aussi un mot des *acides naphtoïques*.

### ACIDE CINNAMIQUE

$C^9H^8O^2$ ou $C^6H^5$-$CH$=$CH$-$CO^2H$

Cet acide existe tout formé dans le styrax liquide et dans les baumes du

Pérou et de Tolu. Il peut être obtenu par l'oxydation de son aldéhyde, qui constitue la majeure partie de l'essence de cannelle naturelle.

Bertagnini a reproduit par synthèse l'acide cinnamique en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque :

$$C^6H^5-COH + CH^3-COCl = C^6H^5-CH=CH-CO^2H + HCl$$

Aldéhyde benzoïque. Chlorure acétylique. Acide cinnamique.

Dans l'industrie on l'obtient par l'action de l'essence d'amande amère sur l'anhydride acétique mélangé d'acétate de soude sec.

Il cristallise en prismes ou lames assez épaisses appartenant au système rhomboïdal oblique. Sa densité est de 1,195; il fond à 133° et bout à 297°. Une partie se détruit à cette température en perdant $CO^2$ et donnant du cinnamène $C^6H^5-CH=CH^2$, réaction qui se produit mieux encore lorsqu'on distille le cinnamate de chaux.

Fondu avec la potasse caustique, l'acide cinnamique se transforme en acide benzoïque, acide acétique et hydrogène :

$$C^6H^5-CH=CH-CO^2H + 2H^2O = C^6H^5-CO^2H + C^2H^4O^2 + H^2.$$

Cette réaction rappelle le dédoublement des acides acrylique ou angélique dans ces mêmes conditions.

Par oxydation, l'acide cinnamique se transforme en acide benzoïque.

Comme les acides de la série acrylique, l'acide cinnamique, et son isomère l'acide atropique, peut fixer directement deux atomes de brome, de chlore et même d'hydrogène :

$$C^6H^5-CH=CH-CO^2H + H^2 = C^6H^5-CH^2-CH^2-CO^2H$$

Acide cinnamique. Acide hydrocinnamique ou phénylpropionique.

L'acide dibromophényl-propionique ou acide cinnamique bibromé $C^6H^5$-CHBr-CHBr-$CO^2H$, échange un atome Br contre un OH lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau. Dans l'acide monobromé $C^6H^5-CH\cdot OH-CHBr-CO^2H$ qui se forme ainsi, l'on peut remplacer à son tour Br par H, grâce à l'amalgame de sodium, et obtenir l'acide phényllactique

$$C^6H^5-CH.OCH-CH^2-CO^2H.$$

Si l'on chauffe avec de la potasse alcoolique l'acide cinnamique bibromé $C^6H^5$-CHBr-CHBr-$CO^2H$, il perd successivement une, puis deux molécules HBr, et se transforme définitivement en acide *phénylpropiolique* $C^6H^5-C\equiv C-CO^2H$. C'est le dérivé nitré $C^6H^4 <^{C\equiv C-CO^2H}_{AzO^2}$ de ce dernier acide qui, lorsqu'on le réduit par l'hydrogène naissant, donne l'*indigo artificiel*, ainsi que nous le verrons plus loin.

### ACIDES ATROPIQUE ET TROPIQUE
$C^9H^8O^2$ et $C^9H^{10}O^3$

L'acide atropique, isomère de l'acide cinnamique, répond à la constitution $C^6H^5-C\lessgtr^{CH^2}_{CO^2H}$. Il provient du dédoublement de l'atropine, alcaloïde de la belladone, par l'acide chlorhydrique. Il a été obtenu synthétiquement en traitant la dichloréthylbenzine par le cyanure de potassium alcoolique, puis faisant bouillir l'éther ainsi formé avec HCl :

$$1°\quad C^6H^5-CCl^2-CH^3 + 2CKAz + C^2H^5\cdot OH = 2KCl + CAzH + C^6H^5-C\begin{cases}CAz\\OC^2H^5\\CH^3\end{cases}$$

$$2°\quad \underset{\text{Cyanoxéthylphényléthane.}}{C^6H^5-C\begin{cases}CAz\\OC^2H^5\\CH^3\end{cases}} + HCl + 2H^2O = \underset{\text{Acide atropique.}}{C^6H^5-C\lessgtr^{CO^2H}_{CH^2}} + C^2H^6O + AzH^4Cl$$

Bouilli avec la potasse, l'acide atropique s'hydrate pour donner l'acide tropique $C^6H^5-C(OH)\lessgtr^{CO^2H}_{CH^3}$, puis se dédouble en acides α-toluique et formique. Les oxydants le transforment en acide benzoïque. Il ne contient donc qu'une chaîne latérale. L'*acide isatropique* est son isomère.

### ACIDES NAPHTOÏQUES
$C^{10}H^7-CO^2H$

Si l'on chauffe avec du cyanure de potassium en poudre le α- et β-*sulfonaphtalates de potassium* $C^{10}H^7(SO^4K)$, on obtient les α- et β- *cyanures de naphtyle* qui, traités par la potasse alcoolique, donnent les naphtoates-α et β de potassium, sels d'où l'on précipite par HCl les acides correspondants.

L'*acide α-naphtoïque* forme des aiguilles fusibles à 160°, bouillant vers 300°, peu solubles. Distillé avec de la baryte, il donne de l'acide carbonique et de la naphtaline.

L'*acide β-naphtoïque* inodore, insapide, peu soluble dans l'eau, fond à 182° et bout à 300°. Les alcalis le dédoublent comme son isomère.

### ACIDES ANTHRACÈNE-MONOCARBOXYLIQUES
$C^{14}H^9-CO^2H$

On en connaît deux : le premier, $C^6H^4=C(CO^2H)-CH=C^6H^4$, se prépare en chauffant l'anthracène avec l'oxychlorure de carbone à 180° durant 10 h., traitant ensuite par le carbonate de potasse et précipitant par un acide. Il forme de belles aiguilles jaune clair, solubles dans l'éther et l'alcool, fusibles à 206°. Le second, β, s'obtient en sulfonant l'anthracène et distillant le sel de potasse avec du cyanure jaune, enfin faisant bouillir le produit de la réaction avec l'acide chlorhydrique. Il forme de belles aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau. Ses sels sont en général solubles.

# TRENTE-HUITIÈME LEÇON

ACIDES AROMATIQUES BIBASIQUES : ACIDES PHTALIQUES. — PHTALÉINES. ACIDES TRI-, TÉTRA-... HEXABASIQUES : ACIDE TRIMÉSIQUE ET ISOMÈRES ; ACIDE MELLIQUE.

Avant d'étudier les acides polybasiques les plus importants, disons quelques mots des propriétés générales des acides bibasiques.

## (A) *Acides aromatiques bibasiques.*

Les acides aromatiques bibasiques sont ceux qui fournissent deux séries de sels, les sels acides et les sels basiques. Leur schéma devra donc contenir deux fois le groupe acide $CO^2H$.

Ils se préparent en général par les méthodes exposées p. 487.

Quelques-uns résultent de l'oxydation ménagée des hydrocarbures, alcools ou aldéhydes aromatiques, ou térébéniques, à double chaîne latérale, ou même à chaîne unique mais reliée au noyau benzique par un double point d'attache. C'est ainsi que l'acide orthophtalique $C^6H^4=(CO^2H)^2$ dérive de l'oxydation de la naphtaline $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CH=CH \\ \quad | \\ \diagdown CH=CH \end{smallmatrix}$.

La propriété importante de ces corps, c'est de présenter deux fois successivement le caractère acide : c'est ainsi 1° qu'ils fournissent des *sels acides* aptes à s'unir eux-mêmes aux bases pour donner des sels neutres ; 2° qu'ils donnent des aldéhydes acides et des dialdéhydes ; 3° qu'ils produisent des dichloranhydrides lorsqu'on les traite par le perchlorure de phosphore ; 4° qu'ils forment des amides acides, des diamides neutres et des imides à la façon des acides oxalique ou succinique :

$$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot AzH^2 \\ \diagdown CO \cdot OH \end{smallmatrix} \quad ; \quad C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot AzH^2 \\ \diagdown CO \cdot AzH^2 \end{smallmatrix} \quad ; \quad C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} AzH$$

Acide phtalamique. Phtalodiamide. Phtalimide.

Toutes ces propriétés leur sont communes avec les acides bibasiques acycliques. Mais voici d'autres propriétés qui leur sont particulières :

Sous l'influence de la chaleur ou par l'action des déshydratants, la molécule des acides bibasiques cycliques orthosubstitués tend à perdre de l'eau par une sorte de dédoublement interne :

$$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot OH \end{smallmatrix} = H^2O + C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} CO$$

Acide orthophtalique. Anhydride phtalique.

Les anhydrides ainsi produits sont aptes à contracter combinaison soit avec certains hydrocarbures, soit avec les phénols aromatiques.

La soudure se fait directement sur les noyaux benzéniques des deux molécules d'hydrocarbure ou de phénol auxquelles ces anhydrides enlèvent 2H. Cet hydrogène s'unit à l'un des atomes d'oxygène de l'acide anhydre pour former de l'eau. De cette réaction dérivent les phtaléines de M. Baeyer. L'équation suivante montre bien ce mécanisme :

$$\underset{\text{Acide phtalique anhydre.}}{C^6H^4 \begin{smallmatrix} < CO > \\ < CO > \end{smallmatrix} O} + \underset{\text{Phénol.}}{2C^6H^5\text{-}OH} = H^2O + \underset{\text{Phtaléine du phénol.}}{C^6H^4 \begin{smallmatrix} < C(C^6H^4\cdot OH)^2 > \\ < CO > \end{smallmatrix} O}$$

Distillés avec les alcalis ou la chaux, tous les acides bibasiques aromatiques perdent successivement $CO^2$ et $2CO^2$ et donnent ainsi un acide monobasique d'abord, puis l'hydrocarbure dont ils dérivent. On aura, par exemple, successivement avec l'acide phtalique.

$$\underset{\text{Acide phtalique.}}{C^6H^4 \begin{smallmatrix} < CO^2H \\ < CO^2H \end{smallmatrix}} \quad ; \quad \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^4 \begin{smallmatrix} < CO^2H \\ < H \end{smallmatrix}} \quad ; \quad \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^4 \begin{smallmatrix} < H \\ < H \end{smallmatrix}}$$

Les acides polybasiques cycliques sont généralement capables de fixer de l'hydrogène pour donner des acides di-, tétra- et hexahydrogénés. On connaît par exemple les acides di-, tétra- et hexahydrophtaliques.

### TABLEAU DES PRINCIPAUX ACIDES BIBASIQUES.

#### (A) *Série benzénique.*

| NOMS. | FORMULES ET CONSTITUTION. | | Fond à : |
|---|---|---|---|
| *Acide phtalique* | $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < CO^2H \\ < CO^2H \end{smallmatrix}$ | *ortho* 1.2 | 182° et 213° |
| — *isophtalique* | | *méta* 1.3 | 300° |
| — *téréphtalique* | | *para* 1.4 | se sublime sans fondre. |
| *Acide uvitique (et ses isomères).* | $CH^3\text{-}C^6H^3 \begin{smallmatrix} < CO^2H \\ < CO^2H \end{smallmatrix}$ | | 287° |
| — *xylidique (et ses isomères).* | $CH^3_2\text{-}C^6H^3 \begin{smallmatrix} < CO^2H_1 \\ < CO^2H_4 \end{smallmatrix}$ | | 282° |
| — *cumidique* | $C^{10}H^{10}O^4$ ou $\begin{smallmatrix} CH^3 > \\ CH^3 > \end{smallmatrix} C^6H^2 \begin{smallmatrix} < CO^2H \\ < CO^2H \end{smallmatrix}$ | | » |
| — *benzylmalonique* | $C^{10}H^{10}O^4$ ou $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH(CO^2H)^2$ | | » |
| — *phénylène-diacétique* | $C^{10}H^{10}O^4$ ou $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < CH^2\text{-}CO^2H \\ < CH^2\text{-}CO^2H \end{smallmatrix}$ | | 244° |

#### (B) *Série naphtalénique, anthracénique, etc.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Acide naphtalinodicarboxylique* | $C^{10}H^6(CO^2H)^2$ | | 240° |
| — *dibenzylénodicarboxylique* | $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}CO^2H \\ \vert \\ C^6H^4\text{-}CO^2H \end{matrix}$ | | 226° |

## ACIDES PHTALIQUES

$C^8H^6O^4$ ou $C^6H^4(CO^2H)^2$

On a déjà dit (page 401) qu'il existe trois acides phtaliques ou benzino-dicarboxyliques : l'acide phtalique ordinaire ou *orthophtalique* $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.2}$ qui prend naissance dans l'oxydation de l'orthoxylène ou de la naphtaline; l'*acide isophtalique* ou *métaphtalique* $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.3}$, qu'on obtient en oxydant l'*isoxylène* ou métaxylène $C^6H^4(CH^3)^2_{1.3}$, et l'*acide téréphtalique* ou *paraphtalique* qui résulte de l'oxydation de l'essence de térébenthine, du cymène ou du paraxylène $C^6H^4(CH^3)^2_{1.4}$. Plus généralement chacun de ces trois acides dérive de l'oxydation des hydrocarbures, des alcools ou des aldéhydes à deux chaînes latérales ortho, méta ou para.

**Acide ortho-phtalique ou ordinaire** $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.2}$. — L'acide orthophtalique s'obtient en oxydant la naphtaline par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique. On ajoute le mélange oxydent tant qu'il y a réduction à chaud et l'on sursature la liqueur par du carbonate de soude; l'acide phtalique formé se dissout; la naphtaline inattaquée et le dinaphtyle qui se produit en même temps restent insolubles. On filtre, on concentre et l'on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique qui précipite à froid l'acide phtalique.

Il cristallise en lamelles et en tables rhombiques solubles dans l'alcool et l'éther. 100 p. d'eau à 15° en dissolvent 0,77; il est très soluble à chaud. Il fond à 182° lorsqu'il a été précipité de ses sels; à 213°, quand il a été reconstitué par hydratation de son anhydride.

Soumis à l'action de la chaleur, il se déshydrate en perdant de l'eau et laissant l'anhydride $C^6H^4 < {CO \atop CO} > O$, corps cristallisable, fusible à 128° et bouillant à 276°. Chauffé avec de la chaux, il donne successivement de l'acide benzoïque et de la benzine en perdant une fois et deux fois $CO^2$.

L'hydrogène naissant le convertit en acides dihydro-, tétra- et hexahydrophtaliques. La poudre de zinc le transforme en aldéhyde phtalique $C^6H^4(CHO)^2$. Le perchlorure de phosphore le change en un *chlorure de phtalyle* qui paraît répondre à la constitution $C^6H^4 < {CCl^2 \atop CO} > O$. (Voir plus loin les *phtaléines*.)

Avec le brome, le chlore, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, etc. l'acide phtalique donne naissance aux dérivés habituels de substitution; ils se forment toujours aux dépens du noyau benzénique.

Les *orthophtalates*, la plupart solubles, précipitent les sels de plomb et d'argent.

**L'acide métaphtalique** $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.3}$ s'obtient comme il a été dit plus

haut, sous forme d'aiguilles fusibles à 300°, peu solubles dans l'eau, sublimables *sans donner d'anhydride*.

**L'acide téréphtalique** $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.4}$, le premier acide phtalique connu, fut découvert par Cailliot. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et l'alcool, même à chaud, qu'on obtient en oxydant l'essence de térébenthine avec un grand excès d'acide nitrique étendu de son volume d'eau. La réaction est d'abord très vive; quand il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, la résine insoluble qui reste est reprise par de l'eau ammoniacale, et le téréphtalate d'ammoniaque soluble ainsi formé est purifié par cristallisation; enfin son acide est précipité par l'acide chlorhydrique et séché. L'acide téréphtalique se sublime sans fondre et sans donner d'anhydride.

## PHTALÉINES

Les phtaléines, découvertes en 1871 par Baeyer, dérivent de l'union, avec élimination d'eau, de l'anhydride orthophtalique aux phénols univalents ou plurivalents.

La transformation du chlorure de phtalyle $C^8H^4Cl^2O^2$ en *phtalide* $C^8H^6O^2$ sous l'influence directe de l'hydrogène naissant, phtalide qui n'est pas un aldéhyde $C^6H^4 < {CHO \atop CHO}$, mais une lactone $C^6H^4 < {CH^2 \atop CO} > O$, et diverses autres considérations, ont permis de conclure que le chlorure de phtalyle répond à la constitution dissymétrique $C^6H^4 < {CCl^2 \atop CO} > O$. D'autre part, ce chlorure se transformant par la benzine en phtalophénone, sous l'influence du chlorure d'aluminium, il faut que cette phénone réponde à la constitution $C^6H^4 < {C(C^6H^5)^2 \atop CO} > O$. Or, Baeyer a prouvé qu'on pouvait passer directement de cette phtalophénone à la phtaléine du phénol : on y arrive, en effet, en substituant $AzO^2$ à un atome H dans chacun des deux groupes $C^6H^5$ de la phtalophénone, remplaçant ensuite chacun des $AzO^2$ par $AzH^2$ grâce aux réducteurs, et recourant enfin à l'action de l'acide nitreux qui substitue à son tour 2OH aux $2AzH^2$. La *phénol-phtaléine* ainsi formée ne saurait donc répondre qu'à la constitution

$$C^6H^4 < {C = (C^6H^4 \cdot OH)^2 \atop CO} > O \quad \text{ou, ce qui revient au même, à} \quad C \begin{cases} C^6H^4 \cdot OH \\ C^6H^4 \cdot OH \\ C^6H^4 - CO - O \end{cases}$$

Lorsqu'on traite cette phtaléine par l'hydrogène naissant, elle absorbe 2 atomes d'hydrogène et se transforme en *phtaline* $C^{20}H^{16}O^4$ ou *acide dioxyphénylcarboxyphénylméthane* : $\underset{H}{C} \begin{cases} C^6H^4-OH \\ C^6H^4-OH \\ C^6H^4-CO \cdot OH \end{cases}$.

Enfin, mêlé de son poids d'acide sulfurique, ce dernier corps se

déshydrate, et par addition d'eau à la masse, l'on précipite de la *phtalidine* $C^{20}H^{14}O^{3}$ qui prend naissance aux dépens de la phtaline d'après l'équation :

$$\underset{\text{Phtaline.}}{\overset{\displaystyle\diagup C^6H^4\cdot OH}{\underset{\underset{H}{|}\;\diagdown C^6H^4-CO\cdot OH}{C-C^6H^4\cdot OH}}} = H^2O + \underset{\text{Phtalidine.}}{\overset{\displaystyle\diagup C^6H^4\cdot OH}{\underset{\lfloor\diagdown C^6H^4-CO\rfloor}{C-C^6H^4\cdot OH}}}$$

La phtalidine $C^{20}H^{14}O^{3}$ en solution alcaline possède une grande tendance à s'oxyder pour se transformer en *phtalidéine* $C^{20}H^{14}O^{4}$.

Telles sont les réactions fondamentales de la plus simple des phtaléines. Elles s'appliquent en principe à toutes les autres. Toutes, en effet, jouissent d'une constitution analogue et donnent une *phtaline*, une *phtalidine* et une *phtalidéine* dans des conditions semblables à celles que nous venons de faire connaître pour celle du phénol.

**Phénol-phtaléine.** — La *phtaléine du phénol* $C^{20}H^{14}O^{4}$ répond, comme on l'a vu (p. 499 et 501), à la formule de constitution :

$$\begin{array}{c} OH\cdot C^6H^4 \quad C^6H^4OH \\ \diagdown\ \diagup \\ C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup C \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} O \end{array}$$ ou, sous une autre forme qui comporte les mêmes liaisons : $$\begin{array}{l} \quad\diagup C^6H^4-OH \\ C-C^6H^4\cdot OH \\ \lfloor\diagdown C^6H^4-CO \\ \lfloor__O__\rfloor \end{array}$$

On l'obtient en mélangeant 2,5 parties d'anhydride phtalique à 2 parties d'acide sulfurique, ajoutant 5 parties de phénol fondu et chauffant à 120° ; on dissout ensuite dans un peu de soude la phtaléine qui a pris naissance et on la précipite de cette solution par l'acide acétique.

Elle forme des cristaux incolores, fusibles à 250°, très solubles dans l'alcool, un peu moins dans l'éther, insolubles dans l'eau ; les hydrates de chaux ou de baryte, les alcalis et leurs carbonates la dissolvent avec une coloration rouge ou violette, suivant leur concentration. Cette coloration disparaît aussitôt sous l'influence des acides. Aussi ce composé est-il employé comme indicateur de l'alcalinité ou de l'acidité des liqueurs.

On connaît l'anhydride de la phénol-phtaléine. Il a la constitution

$$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup C \begin{smallmatrix} \diagup C^6H^4 \diagdown \\ \diagdown C^6H^4 \diagup \end{smallmatrix} O \\ \quad\diagdown O \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix}$$

Ce corps, insoluble dans les alcalis, se dissout dans les acides avec une fluorescence vert jaune.

**Autres phtaléines.** — Le crésol, le naphtol, les phénols bivalents, tels que : hydroquinone, résorcine, pyrocatéchine, aussi bien que les phénols trivalents : phloroglucines et pyrogallol, donnent des phtaléines semblables à la précédente. Avec le pyrogallol, il se fait d'abord la *pyrogallolphtaléine* ou *galléine* $C^{20}H^{14}O^{8}$. L'on a : $C^8H^6O^4 + 2C^6H^6O^3 = C^{20}H^{14}O^8 + 2H^2O$. La galléine est une matière violette qui, traitée à chaud par l'acide sulfurique

concentré, donne un anhydride, la *céruléine* $C^{20}H^{10}O^6$ ou $C^{20}H^{14}O^8-2H^2O$, matière colorante verte très solide.

De toutes ces matières colorantes l'anhydride de la phtalorésorcine

$$C^6H^4 \begin{cases} C \begin{cases} C^6H^3(OH) \\ C^6H^3(OH) \end{cases} > O \\ CO > O \end{cases}$$

ou *fluorescéine* est la plus importante.

**Fluorescéine** $C^{20}H^{12}O^5$. — On l'obtient en chauffant à 180° un mélange d'une molécule d'anhydride phtalique et de deux molécules de résorcine avec une goutte d'acide sulfurique $SO^4H^2$. On épuise la masse par l'eau, on reprend le résidu insoluble, ou fluorescéine brute, par de l'acide acétique anhydre on chauffe à l'ébullition et l'on précipite par l'alcool le dérivé acétique ainsi formé. La fluorescéine diacétique est ensuite saponifiée par la potasse alcoolique, et séparée enfin par les acides étendus de sa solution potassique.

C'est une substance rouge brique, cristalline, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans les alcalis étendus, précipitable par les acides. Elle n'est ni fusible ni volatile sans décomposition.

Les solutions étendues de fluorescéine dans les alcalis faibles sont jaunâtres avec une fluorescence jaune verdâtre d'une grande intensité qui suffirait à caractériser cette substance.

En traitant par le brome la fluorescéine délayée dans de l'acide acétique, on obtient les fluorescéines mono-, di- et tétrabromées. Cette dernière constitue un acide assez puissant dont les sels alcalins jouissent à l'état solide de reflets bleus et verts. Ils donnent des solutions d'un rouge jaunâtre très brillant à fluorescence rouge-jaune énergique. Le tétrabromofluorescéinate de potassium est fort usité aujourd'hui pour teindre en nuances *aurore*, d'où son nom d'*éosine*.

La *méthyléosine*, rose violacée; la *fluorescéine dibromodinitrée*, écarlate; les *auréosines*, jaunes et orangées; les *rubéosines*, rouges, sont de belles matières colorantes qui dérivent de la fluorescéine.

## (B) *Acides tribasiques, tétrabasiques, hexabasiques.*

Les propriétés générales de ces acides polybasiques sont celles que nous avons déjà signalées pour les acides bibasiques (page 498). Chauffés avec la chaux ou la chaux sodée, ils perdent progressivement un, deux, ...$nCO^2$ et donnent des acides dont la basicité diminue successivement de 1, 2, 3 unités jusqu'à ce qu'on ait atteint l'hydrocarbure fondamental.

**Acides tribasiques.** — On connaît trois acides répondant à la formule $C^6H^3(CO^2H)^3$. Ce sont l'*acide trimésique*, l'acide *hémimellique* et l'*acide trimellique*.

L'*acide trimésique* $C^6H^3(CO^2H)_{1.3.5}$ provient de l'oxydation du mésitylène $C^6H^3(CH^3)_{1.3.5}$ ou de la triéthylbenzine symétrique. Il cristallise en prismes fusibles au delà de 300°, mais déjà sublimables à 260°.

L'*acide hémimellique* $C^6H^3(CO^2H)^3_{1.2.3(?)}$ est un dérivé de l'acide mellique (voir p. 504). Il fond à 185° et se détruit en donnant de l'acide carbonique, de l'acide benzoïque et de l'anhydride phtalique.

L'*acide trimellique* $C^6H^3(CO^2H)^3$ se produit en même temps que le précédent, ainsi que par l'oxydation de la colophane. Il fond à 216°.

Tous ces acides distillés avec de la chaux donnent de la benzine.

**Acides tétrabasiques.** — Les trois acides $C^6H^2(CO^2H)^4$ prévus par la théorie sont connus. Ce sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| L'*acide* | *pyromellique* | fusible à | 264°, |
| — | *préhnitique* | — à | 239°, |
| — | *mellophanique* | — à | 238°. |

Ils résultent, le premier, de la distillation sèche de l'acide mellique, les deux autres de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide hexahydromellique $C^6(CO^2H)^6[H^6]$.

Ils donnent tous de la benzine lorsqu'on les distille avec de la chaux sodée, et fixent, sous l'influence de l'hydrogène naissant, quatre atomes d'hydrogène.

**Acides pentabasiques.** — On ne connaît que l'*acide benzinopentacarbonique* $C^6H(CO^2H)^5$ qu'on obtient par l'action prolongée du permanganate de potassium sur la pentamétylbenzine $C^6H(CH^3)^5$ ou par celle d'une chaleur modérée sur un mélange de chaux et d'acide mellique.

**Acides hexabasiques.** — L'*acide mellique* $C^{12}H^6O^{12}$ ou $C^6(CO^2H)^6$ et l'*acide hydromellique* $C^6(CO^2H)^6[H^6]$, qui en dérive par hydrogénation, sont seuls connus.

L'*acide mellique* fut découvert par Klaproth en 1799 dans la *mellite* ou mellate d'alumine naturel. Elle se rencontre dans quelques lignites. L'acide de ce sel resta presque sans intérêt jusqu'à Baeyer, qui le fit connaître dans un travail magistral datant de 1867.

On sait l'obtenir aujourd'hui par l'oxydation de l'hexaméthylbenzine $C^6(CH^3)^6$ ou même du charbon.

On le prépare en faisant digérer avec l'ammoniaque la mellite pulvérisée, concentrant, filtrant au bout de 12 heures, évaporant à sec, chauffant à 130°, reprenant par de l'eau ammoniacale et faisant cristalliser le mellate d'ammoniaque qui s'est formé. On précipite alors ce sel par de l'acétate de plomb et l'on décompose enfin le mellate plombique par l'hydrogène sulfuré. L'acide libre cristallise, lorsqu'on concentre cette solution, en fines aiguilles infusibles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La chaleur le décompose en eau, acide carbonique et anhydride pyromellique :

$$\underset{\text{Acide mellique.}}{C^{12}H^6O^{12}} = 2H^2O + 2CO^2 + \underset{\text{Acide pyromellique.}}{C^{10}H^2O^6} \quad \text{ou} \quad \underset{\text{Anhydride pyromellique.}}{C^6H^2\begin{matrix} -CO \\ -CO \\ -CO \\ -CO \end{matrix}\begin{matrix} >O \\ \\ >O \end{matrix}}$$

L'hydrogène naissant transforme l'acide mellique en acide hexahydromellique $C^6(CO^2H)^6[H^6]$.

En chauffant l'acide mellique avec des quantités croissantes de chaux, on peut obtenir successivement : l'acide benzinopentacarbonique $C^6H(CO^2H)^5$ ; l'acide pyromellique, tétrabasique ; l'acide trimésique, tribasique..., enfin la benzine, terme définitif de ces dédoublements.

L'acide mellique est hexabasique. On connaît des mellates à six atomes de métal et des éthers melliques à six radicaux alcooliques, Il existe un hexachlorure de mellyle $C^6(COCl)^6$ fusible à 190° et un hexamide mellique $C^6(CO.AzH^2)^6$.

Les mellates alcalins sont solubles ; ceux de zinc et de manganèse sont plus solubles à froid qu'à chaud ; les autres sont insolubles.

---

# TRENTE-NEUVIÈME LEÇON

ACIDES A FONCTIONS MIXTES. — ACIDES PHÉNOLS MONOBASIQUES : ACIDE SALICYLIQUE ET SES ISOMÈRES. — ACIDE COUMARIQUE. — ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES.

Dans les acides à *fonctions mixtes*, nous étudierons successivement les *acides monobasiques mono-, bi-, triphénoliques*, etc... ; les *acides alcools* monobasiques, etc. ; puis les *acides bibasiques* mono, bi, triphénoliques ; les *acides tribasiques phénoliques*, etc....

## (A). *Acides-phénols monobasiques.*

**Propriétés générales.** — Ces acides jouissent à la fois des propriétés acides et des phénoliques. Par leur côté acide ils peuvent être mono-, bi-, tribasiques, etc. ; par leur côté phénolique, mono-, bi-, triphénols. Leurs formules de constitution schématisent ces propriététés, ainsi l'on écrira :

$$\underset{\substack{\text{Acide gallique monobasique} \\ \text{et triphénolique.}}}{C^6H^2\begin{matrix} -CO^2H \\ \equiv(OH)^3 \end{matrix}} \quad \text{et} \quad \underset{\substack{\text{Acide oxyuvitique bibasique} \\ \text{et monophénolique.}}}{(CH^3)\,C^6H^2\begin{matrix} =(CO^2H)^2 \\ -(OH) \end{matrix}}$$

En agissant sur ces acides les alcalis étendus donnent d'abord les sels qui correspondent à la saturation de leur fonction acide ; les carbonates alcalins ne donnent jamais que ces sels. Mais, à chaud, les alcalis et oxydes des terres alcalines attaquent en même temps le côté phénolique de la molécule et produisent des phénates.

Soit l'acide protocatéchique, acide monobasique et diphénolique, nous pourrons obtenir avec lui les combinaisons métalliques suivantes :

$$C^6H^4 \lessgtr {(OH)^2 \atop CO^2H} \quad ; \quad C^6H^4 \lessgtr {(OH)^2 \atop CO^2Na} \quad ; \quad C^6H^4 \lessgtr {(ONa)^2 \atop CO^2H} \quad ; \quad C^6H^4 \lessgtr {(ONa)^2 \atop CO^2Na}$$

Acide — Sel diphénol. — Acide diphénate. — Sel diphénate.

A l'hydrogène des OH phénoliques se substituent facilement les métaux terreux. Ainsi l'on obtient le salicylate basique de calcium $C^6H^4 < {O \atop CO^2} > Ca$ en traitant l'acide salicylique par un excès de chaux.

Les sels terreux de ces acides phénols sont insolubles et permettent de les séparer des acides monobasiques à fonction simple dont les sels correspondants sont solubles.

Lorsque traitant ces acides par une molécule de base alcaline, on substitue K ou Na à l'hydrogène de l'OH *acide* ou de l'OH *phénolique*, les quantités de chaleur dégagées sont pour les trois acides oxybenzoïques :

| | 1re molécule KOH. | 2e molécule KOH. |
|---|---|---|
| *Acide orthoxybenzoïque* . . . . . . | $12^{Cal},8$ | $0^{Cal},18$ |
| — *méloxybenzoïque* . . . . . . | 12,99 | 8,8 |
| — *paroxybenzoïque* . . . . . . | 12,73 | 8,76 |

On voit reparaître ici une différence sensible entre les trois séries ortho, méta, para, différence que l'on a déjà remarquée à propos des diphénols correspondants (*Berthelot et Werner*).

Tous ces acides, traités par $PCl^5$, donnent d'abord à froid un chlorure d'acide tel que $C^6H^4(OH)COCl$ ; mais, si l'on vient à chauffer, on remplace à leur tour les OH phénoliques par autant d'atomes Cl. Dans ces dérivés, le chlore du chaînon COCl fait aisément double décomposition avec les bases, l'eau, l'alcool. Ainsi :

$$C^6H^4Cl\text{-}COCl + KOH = KCl + C^6H^4Cl\text{-}CO\cdot OH$$

Anhydride chlorosalicylique chloré. — Potasse. — Acide chlorobenzoïque.

Mais ce n'est exceptionnellement que le chlore substitué aux OH phénoliques peut être ainsi remplacé par ébullition avec l'eau et les alcalis.

Chauffés avec la baryte, les acides *ortho* sont facilement transformés en phénols en perdant $CO^2$ ; les acides *para* et surtout *méta* le sont difficilement.

L'action des iodures alcooliques sur les sels alcalins de ces acides-phénols donne naissance à des éthers tels que $C^6H^4 < {CO\cdot OCH^3 \atop OCH^3}$ , mais

quand on essaye de saponifier ces éthers, on ne remplace par OH que le $OCH^3$ de l'organe acide. Dans le cas qui vient d'être pris comme exemple, on obtiendra $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \nearrow CO\cdot OH \\ \searrow OCH^3 \end{smallmatrix}$ ; le groupe phénolique $OCH^3$ ne sera donc pas atteint. Il en est de même lorsque sur ces éthers l'on fait réagir l'ammoniaque ; seul le groupement éthéré du radical acide est transformé : on obtiendrait, ici, la *méthyl-salicylamide* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \nearrow CO\cdot AzH^2 \\ \searrow OCH^3 \end{smallmatrix}$.

Généralement les acides non saturés de cette série s'unissent facilement à l'hydrogène et se transforment en aldéhydes.

Ajoutons enfin un caractère distinctif fondé sur l'oxydabilité ; il permet de reconnaître quelquefois si ces acides appartiennent aux séries ortho, méta ou para : sous l'influence d'une trace de perchlorure de fer neutre, les *acides-phénols ortho* se colorent vivement en bleu ou violet, ce que ne font jamais les composés des séries *méta* ou *para*.

**Production des acides-phénols.** — Les acides-phénols s'obtiennent :

1° Par l'oxydation des alcools et des aldéhydes-phénols ; c'est ainsi qu'on a d'abord préparé l'acide salicylique :

$$\underset{\text{Saligénine.}}{C^6H^4(OH)-CH^2\cdot OH} + O^2 = \underset{\text{Acide salicylique.}}{C^6H^4(OH)-CO^2H} + H^2O$$

2° Par l'action de la potasse fondante sur les acides sulfonés et disulfonés, quelquefois sur les acides chlorés ou mieux encore iodés. L'on a, par exemple :

$$\underset{\text{Acide téréphtalosulfonique.}}{C^6H^3(SO^3H)(CO^2H)^2_{1.4}} + KHO = \underset{\text{Acide phénol-oxytéréphtalique.}}{C^6H^3(OH)(CO^2H)^2_{1.4}} + SO^3KH$$

3° En oxydant par l'acide nitrique, par l'acide chromique ou par la potasse fondante les phénols à chaînes latérales carbonées. Par exemple, le crésyol $C^6H^4(OH)\text{-}CH^3$ donne ainsi l'acide salicylique $C^6H^4(OH)\text{-}CO^2H$ ;

4° En nitrant les acides monobasiques ordinaires, puis par l'hydrogène naissant les réduisant à l'état de composés amidés que l'on détruit enfin par l'acide azoteux. Par cette méthode on obtiendra successivement avec l'acide benzoïque pris comme point de départ :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} \quad ; \quad \underset{\text{Acide dinitrobenzoïque.}}{C^6H^3(AzO^2)^2CO^2H} \quad ; \quad \underset{\text{Acide diamidobenzoïque.}}{C^6H^3(AzH^2)^2CO^2H}$$

enfin par l'action de l'acide azoteux sur l'acide diamidobenzoïque, on aura :

$$\underset{\text{Acide diamidobenzoïque.}}{C^6H^3(AzH^2)^2CO^2H} + 2AzO^2H = \underset{\text{Acide dioxybenzoïque.}}{C^6H^3(OH)^2CO^2H} + 4Az + 2H^2O$$

5° Une autre méthode consiste à ajouter aux phénols de la potasse ou de la soude à l'état d'hydrates et, dans le phénate alcalin ainsi formé, chauffé à 200°, à faire passer un courant d'acide carbonique sec. La réaction

a lieu sous pression, à une température moins élevée. Il se fait une réactiont elle que :

$$C^6H^5\text{-}ONa + NaOH + CO^2 = C^6H^4ONa\cdot CO^2Na + H^2O.$$

Phénate de sodium. Salicylate basique de Na.

On met ensuite l'*acide-phénol* en liberté par un acide minéral. C'est ainsi que Kolbe, à qui l'on doit cette belle observation, a réalisé l'importante synthèse de l'acide salicylique.

On peut aussi faire passer l'acide carbonique sec dans un mélange de phénol et de chlorure d'aluminium;

6° Ajoutons que MM. Tiemann et Remier ont obtenu l'acide paraoxybenzoïque (mêlé d'un peu d'ortho-) en faisant agir sur le phénol le perchlorure de carbone $CCl^4$ en présence de la soude. L'on a :

$$C^6H^5(OH) + CCl^4 = C^6H^4(OH)CCl^3 + ClH;$$

le composé intermédiaire ainsi formé donne aisément l'acide salicylique lorsqu'on le traite par l'eau :

$$C^6H^4(OH)CCl^3 + 2H^2O = C^6H^4(OH)CO^2H + 3HCl.$$

Voici la liste des principaux acides-phénols.

## *Acides monobasiques monophénoliques*

| NOMS. | FORMULES. | Fond à : |
|---|---|---|
| *Acides oxybenzoïques :* $C^7H^6O^3$ ou $C^6H^4<^{OH}_{CO^2H}$ | *Ortho ou acide salicylique* (1.2). . . . . . | 155° |
| | *Méta ou — métoxybenzoïque* (1.3). . . . | 200° |
| | *Para ou — paroxybenzoïque* (1.4). . . . | 208° |
| *Acide phlorétique* . . . . . . . | $C^9H^{10}O^3$ ou $C^6H^4<^{C^2H^4-CO^2H}_{OH}$ | 130° |
| — *mélilotique ou orthohydroparacoumarique*. . . . | $C^9H^{10}O^3$ | 82° |
| — *hydroparacoumarique*. . . . . | $C^9H^{10}O^3$ ou $C^6H^4<^{C^2H^4-CO^2H}_{OH}$ | 125° |
| — *coumarique* . . . . . . . . . . | $C^9H^8O^3$ ou $C^6H^4<^{C^2H^2-CO^2H}_{OH}$ | 207° |
| — *paracoumarique*. . . . . . . . | id. | 206° |
| *Acides oxy-α-naphtoïques*. . . . . . | $C^{11}H^8O^3$ ou $C^{10}H^6<^{CO^2H}_{OH}$ | 234°; 245°; 186° et 212 |

## ACIDE SALICYLIQUE ET SES ISOMÈRES

$$C^7H^6O^3 \text{ ou } C^6H^4<^{OH}_{CO^2H}$$

### *Acide salicylique* $C^6H^4<^{OH_1}_{CO^2H_2}$.

Cet acide, nommé aussi *orthoxybenzoïque*, a été découvert par Piria en oxydant la salicine. Il fut particulièrement étudié par Gerhardt et

Cahours, qui déterminèrent ses fonctions, et synthétiquement produit par Kolbe et Lautemann en 1860.

**Origine.** — Il existe à l'état libre, mais en faible proportion, dans les fleurs de l'ulmaire. L'essence de *reine des prés* ou de *Wintergreen* est formée surtout d'éther méthylsalicylique $C^6H^4 < {CO^2CH^3 \atop OH}$, mêlé d'un peu de gaulthérylène $C^{10}H^{16}$. Il suffit de la faire bouillir avec de la potasse pour obtenir le salicylate potassique. L'oxydation de la salicine, de la coumarine, de l'indigo... par la potasse fondante, donne de l'acide salicylique.

Mais on prépare presque exclusivement aujourd'hui cet acide par la méthode de Kolbe : Dans une cornue de métal on mélange, avec très peu d'eau, molécules égales de phénol et d'hydrate de soude et l'on porte à 180°. L'eau et le phénol en excès distillent. Sur le phénate sodique ainsi formé et chauffé à 200-250°, l'on fait arriver un courant d'acide carbonique sec tant qu'il passe du phénol. Le contenu de la cornue consistant en salicylate sodique basique $C^6H^4(ONa)CO^2Na$, est alors repris par l'eau et la liqueur est traitée par un excès d'acide chlorhydrique. L'acide salicylique déplacé se précipite; il est purifié par distillation à 170° dans de la vapeur d'eau surchauffée.

Dans cette opération, si l'on remplace la soude par la potasse, il se fait surtout l'acide isomère para-oxybenzoïque $C^6H^4(OH)_1CO^2H_4$.

**Propriétés.** — L'acide salicylique $C^6H^4(OH)_1(CO^2H)_2$ cristallise en longues aiguilles clinorhombiques aplaties, solubles dans 1087 parties d'eau à 15° et dans 15 à 20 parties à 100 degrés. Il est fort soluble dans l'alcool, l'essence de pétrole, l'éther : celui-ci l'enlève même à ses solutions aqueuses. Il fond à 155° en se sublimant partiellement. Surchauffé, il se dédouble en phénol et acide carbonique.

Au contact de l'amalgame de sodium, ou distillé avec des formiates alcalins, l'acide salicylique se change successivement en aldéhyde salicylique $C^6H^4(OH)COH$ et saligénine $C^6H^4(OH)\text{-}CH^2.OH$.

Le chlore, le brome, l'iode forment avec cet acide des produits de substitution. En faisant agir l'iode sur sa solution alcoolique, Lautemann obtint les deux acides salicyliques mono- et biiodés. Le premier, bouilli avec les carbonates alcalins, donne l'acide dioxybenzoïque; le second fournit dans les mêmes conditions de l'*acide gallique :*

$$\underset{\text{Acide diiodosalicylique.}}{2C^6H^2I^2(OH)CO^2H} + 3K^2CO^3 + H^2O = 4KI + \underset{\text{Acide gallique.}}{2C^6H^2(OH)^3CO^2K} + 3CO^2.$$

La chaleur décompose les acides salicyliques iodés en phénols iodés et en acide carbonique.

Le perchlorure $PCl^5$ donne à froid du chlorure de salicyle $C^6H^4(OH)COCl$ qui, lorsqu'on le chauffe, ou distille, avec un excès de

chlorure phosphorique, se transforme en chlorure de chloro-salicyle $C^6H^4Cl$-COCl que l'eau décompose en acide chlorhydrique et acide métachlorobenzoïque $C^6H^4Cl_3$-$CO^2H_1$.

Les acides sulfurique et nitrique donnent aisément, avec l'acide salicylique, des acides salicylosulfonés et nitrosalicyliques.

En solution aqueuse l'acide salicylique se colore en beau violet par les sels ferriques étendus; cette réaction permet de le reconnaître.

**Sels et éthers salicyliques.** — Traité par les carbonates neutres ou terreux, l'acide salicylique donne des salicylates où persiste l'oxhydrile phénolique, tels que $C^6H^4(OH)CO^2K$ ; au contraire en présence des bases libres, il se fait des salicylates dits *basiques*, tels que $C^6H^4(OK)CO^2K$ ou le salicylate basique de calcium $C^6H^4 \genfrac{<}{>}{0pt}{}{O}{CO^2} Ca''$.

Le *salicylate de soude* $C^7H^4(OH)O^2Na$ est en fines aiguilles solubles à 15° dans 10 parties d'eau, d'un goût nauséux et douceâtre. Il est neutre au tournesol. Il se colore légèrement en rose à la lumière. — Le *salicylate de lithine* $C^6H^4(OH)CO^2Li$, est neutre et assez soluble : 1 gramme de ce sel correspond à 0gr,311 de carbonate de lithine. — Le *salicylate de bismuth* s'obtient en précipitant par le salicylate de soude le nitrate neutre de bismuth dissous dans la glycérine (*Ragoucy*) ; c'est un sel pulvérulent insoluble, doué de propriétés antiseptiques puissantes qu'on utilise souvent en médecine.

Parmi les éthers salicyliques, nous citerons seulement l'*éther méthylsalicylique* $C^6H^4(OH)CO^2CH^3$, partie principale de l'*essence de reine des prés*, corps doué d'une très agréable odeur, bouillant à 223°, isomérique de l'*acide méthoxybenzoïque* $C^6H^4(OCH^3)CO^2H$.

**Usages et recherche de l'acide salicylique.** — On emploie l'acide salicylique comme antiseptique en médecine et en hygiène. On a même souvent proposé d'ajouter aux aliments, lait, bière, vin, etc., qui peuvent fermenter ou se putréfier, 0gr,1 à 0gr,2 d'acide salicylique par litre ou par kilo. Cette pratique a des inconvénients divers : L'acide ajouté à un aliment ou à une boisson fermentescible n'a pas une action indéfinie, les carbonates et phosphates font disparaître très rapidement l'effet antiseptique de l'acide. Dans les vins l'acide lui-même disparaît peu à peu, sans qu'on sache, exactement ce qu'il devient, et l'on est ainsi porté à forcer la dose pour bénéficier d'une conservation plus certaine

Il suit de là que si la pratique du salicylage était tolérée, comme le demandent quelques industriels, ce ne serait point 0gr,1 à 0gr,2 d'acide salicylique, que nous consommerions journellement par nos seules boissons alcooliques, mais des doses bien plus élevées. Or l'on sait que l'acide salicylique libre est un irritant des voies digestives ; qu'il occasionne des gastralgies et peut provoquer des accidents sérieux d'in-

toxication chez ceux dont les reins fonctionnent incomplètement. Ce seraient là déjà de fâcheuses conséquences de son emploi.

Bien plus, l'acide salicylique deviendrait, grâce à son bas prix, un moyen facile de conserver et faire passer dans la consommation des aliments défectueux, bières trop faibles, vins additionnés d'eau, laits douteux, etc. A ces divers points de vue on ne saurait donc tolérer son introduction journalière dans nos aliments et nos boissons.

Il faut donc savoir le rechercher, et au besoin le doser. Dans ce but, on opère comme il suit : Le vin, la bière, le lait, etc., très légèrement acidulés par de l'acide sulfurique et filtrés s'il est nécessaire, sont agités à plusieurs reprises avec de l'éther. Celui-ci étant évaporé, le résidu traité par un peu d'eau se colore en violet intense par les sels ferriques neutres étendus.

Si dans une solution de sulfate cuivrique l'on introduit de l'acide salicylique en solution alcoolique, une teinte verte émeraude se manifeste ; la présence des acides minéraux et de l'ammoniaque empêche cette réaction.

Pour doser l'acide salicylique après l'épuisement à l'éther des solutions aqueuses pratiqué comme il vient d'être dit, on évapore ce dissolvant et le résidu sec est repris par de l'éther de pétrole qui s'empare de l'acide salicylique et ne dissout pas les autres acides. On évapore, on reprend par de l'eau et l'on dose par une liqueur de carbonate de soude titrée l'acidité de la liqueur ainsi préparée ; cette acidité est proportionnelle au poids de l'acide salicylique.

En médecine on emploie le salicylate de soude à l'intérieur, il est presque dénué de toute action antifermentescible et de toute causticité, mais doué d'une véritable action spécifique contre l'élément douleur du rhumatisme articulaire aigu. Son efficacité est surtout sensible au début de l'attaque. Il fait disparaître en quelques jours les accidents inflammatoires francs. Il agit aussi dans quelques autres affections douloureuses. Administré aux goutteux, il provoque durant les premiers jours une élimination d'acide urique. L'acide salicylique et le salicylate de soude sont en même temps antipyrétiques, mais leurs effets ne durent point.

Le salicylate de bismuth a été ordonné dans les affections d'origine putride intestinales, en particulier dans la fièvre typhoïde. C'est un bon et puissant antiseptique (*Vulpian*).

L'acide salicylique pris à l'intérieur s'élimine en grande partie sous forme d'acide salicylurique.

*Acide métoxybenzoïque :* $C^6H^4 \langle {}^{OH_1}_{CO^2H_3}$.

On l'appelle quelquefois simplement acide oxybenzoïque. On le prépare par les procédés généraux ci-dessus dits, en particulier en fon-

On peut aussi préparer le même acide en évaporant une solution de coumarine dans une lessive très concentrée de potasse.

Il cristallise en prismes peu solubles dans l'eau, fusibles à 207°.

La potasse fondante le dédouble en acide salicylique, acide acétique et hydrogène :

$$C^9H^8O^3 + 2\,KHO = C^7H^5KO^3 + C^2H^3KO^2 + H^2$$

Sous l'influence de l'hydrogène naissant il se transforme en acide *hydrorthocoumarique* $C^9H^{10}O^3$ ou *mélilotique*.

L'*acide paracoumarique* fut découvert par Hlassiwetz en traitant à chaud l'aloès par de l'acide sulfurique étendu. Il se forme d'abord une résine qu'on sépare de la liqueur dont on extrait ensuite l'acide par agitation avec de l'éther.

L'acide paracoumarique se présente en aiguilles peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 206°. L'hydrogène naissant le transforme en acide hydroparacoumarique fusible à 125°.

## (B). *Acides-alcools.*

A côté des *acides-phénols* qu'on vient de décrire il faut placer les *acides-alcools* corps *acides* aussi bien qu'*alcools*, à la fois salifiables par les bases et facilement aptes à s'éthérifier grâce à un oxhydrile placé dans une des chaînes latérales du noyau benzique.

Les acides-alcools s'obtiennent généralement, en partant des acides dérivés d'hydrocarbures à chaînes multiples ; on les chlore ou brome *à chaud* de façon à obtenir une substitution de l'haloïde dans l'une de ces chaînes, puis on fait agir sur le produit ainsi obtenu la potasse ou l'oxyde d'argent humide. Si partant de l'acide toluique $C^6H^4 <^{CH^3}_{CO^2H}$, nous le bromons à chaud, nous aurons l'acide bromotoluique $C^6H^4 <^{CH^2Br}_{CO^2H}$, puis par l'oxyde d'argent et l'eau nous obtiendrons l'*alcool-acide* tollylénique :

$$2C^6H^4 <^{CH^2Br}_{CO^2H} + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + 2C^6H^4 <^{CH^2OH}_{CO^2H}$$

Acide bromotoluique. Acide alcool tollylénique.

On peut obtenir aussi ces acides-alcools par voie d'hydrogénation : si l'on fait agir l'hydrogène naissant sur un *acide aldéhyde* on produit un *alcool primaire ;* si l'on part d'un *acide-acétone* tel que $C^6H^4 <^{CO-CH^3}_{CO^2H}$ on obtient un alcool secondaire tel que $C^6H^4 <^{CH\cdot(OH)-CH^3}_{CO^2H}$.

Les acides-alcools sont peu stables. Sous l'influence de HCl, HBr, ils s'éthérifient en échangeant leur oxhydrile alcoolique contre Cl ou Br.

Ils s'oxydent facilement et donnent des *acides-aldéhydes* ou des *acides-acétones* suivant qu'ils sont *acides-alcools* primaires ou secondaires.

Ils perdent facilement de l'eau et donnent des dérivés méthyléniques comme l'indique l'équation :

$$C^6H^4 < {CH^2-OH \atop CO^2H} \quad = \quad C^6H^3 \leqslant {CH^2 \atop CO^2H} \; + \; H^2O$$

Ils sont généralement plus solubles dans l'eau que les phénols.

Voici la liste des acides-alcools que l'on connaît :

| NOMS. | FORMULES. | CONSTITUTION. | Fond à : |
|---|---|---|---|
| *Acide tollylénique* . . . . . . . | $C^8H^8O^3$ | $C^6H^4 < {CH^2-OH \atop CO^2H}$ | » |
| — *formobenzoïlique ou phénylglycolique* . . . . . | $C^8H^8O^3$ | $C^6H^5-CH{\cdot}OH-CO^2H$ | 118° |
| — *phényllactique* . . . . . . | $C^9H^{10}O^3$ | $C^6H^5-CH{\cdot}OH-CH^2-CO^2H$ | 93° |
| — *tropique* . . . . . . . . . | $C^9H^{10}O^3$ | $C^6H^5-CH < {CH^2-OH \atop CO^2H}$ | 118° |
| — *atrolactique* . . . . . . . | $C^9H^{10}O^3$ | $C^6H^5-C(OH) < {CH^3 \atop CO^2H}$ | » |
| — *oxypropylphénylformique* . | $C^{10}H^{12}O^3$ | $C^6H^4 < {C^3H^6{\cdot}OH \atop CO^2H}$ | » |

Nous allons dire ici quelques mots seulement de l'*acide formobenzoïlique* et de l'*acide tropique*.

**Acide formobenzoïlique** (ou *phénylglycolique*). — Il s'obtient en faisant agir l'acide cyanhydrique sur l'essence d'amande amère, puis traitant par les acides, ou la potasse, et l'eau la cyanhydrine ainsi formée :

$$\underset{\text{Cyanhydrine d'aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5-CH(HO)CAz} + 2H^2O = \underset{\text{Acide formobenzoïlique.}}{C^6H^5-CH{\cdot}OH{\cdot}CO^2H} + AzH^3.$$

C'est un acide-alcool secondaire qui donne par conséquent un acide acétonique par son oxydation.

**Acide tropique.** — On connaît trois isomères de cet acide répondant à la formule $C^9H^{10}O^3$ : les acides phénylactique, atrolactique et tropique. Ce dernier est le plus important parce qu'il se produit dans le dédoublement de l'atropine ; il répond à la constitution $C^6H^5-CH < {CH^2OH \atop CO^2H}$.

On peut le préparer, en chauffant l'atropine à 130° en vase clos avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il se fait de l'acide tropique et un alcali nouveau, la *tropine* :

$$\underset{\text{Atropine.}}{C^{17}H^{23}AzO^3} + H^2O = \underset{\text{A. tropique.}}{C^9H^{10}O^3} + \underset{\text{Tropine.}}{C^8H^{15}AzO}$$

On peut obtenir par synthèse ce même acide tropique de la façon suivante. On chauffe d'abord à 120°, avec de l'acide chlorhydrique, la cyanhydrine de la méthylphénylkétone :

$$C^6H^5-C(OH) \begin{smallmatrix} \diagup CAz \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix} + 2H^2O = C^6H^5-C(OH) \begin{smallmatrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix} + AzH^3$$

Cyanhydrine d'acétophénone. Acide atrolactique.

L'acide atrolactique en perdant $H^2O$ donne l'acide atropique,

$$C^6H^5=C(OH \begin{smallmatrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix} = H^2O + C^6H^5-C \begin{smallmatrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CH^2 \end{smallmatrix}$$

Acide atropique.

Enfin l'acide atropique ainsi produit se transforme à 130° en acide tropique $C^6H^5-CH \begin{smallmatrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CH^2-OH \end{smallmatrix}$, au contact de la soude étendue, en absorbant une molécule d'eau.

Inversement, sous l'influence de l'acide chlorhydrique cet acide tropique perd de l'eau et se transforme en acide atropique.

L'acide tropique est en fins cristaux incolores, fusibles à 118°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ses sels sont cristallisables.

---

# QUARANTIÈME LEÇON

ACIDES MONOBASIQUES DIPHÉNOLIQUES ET TRIPHÉNOLIQUES.
ACIDES PROTOCATÉCHIQUE ET CAFÉIQUE : ACIDE GALLIQUE ET TANNINS.
ACIDES-PHÉNOLS POLYBASIQUES.

## (A). *Acides monobasiques diphénoliques.*

A la fois acides monobasiques et deux fois phénols, les acides dont nous allons parler contiennent tous en même temps que le groupe $CO^2H$, deux OH fixés sur le noyau benzénique.

On a déjà signalé leurs propriétés générales et leur mode de formation dans la précédente leçon. Voici la liste des principaux de ces acides :

Sept acides dioxybenzoïques $C^7H^6O^4$

| NOMS. | FORMULES. | Fond à : |
|---|---|---|
| *Acide protocatéchique* (1.2.3) *ou carbohydroquinonique*.. | $C^7H^6O^4$ ou $C^6H^3(OH)^2(CO^2H)$ | 199° |
| *Acide paradioxybenzoïque de Henry et Caventou*.. | *id.* | 197° |
| *Acide oxysalicylique de Lautemann* ..... | *id.* | 183° |
| *Acide β-résorcylique* (1.2.4) *de Ascher et de Reimer*.. | *id.* | 194°–200° |
| *Acide α-résorcylique* (1.3.5) *de Barth et Senhoffer*.. | *id.* | Au-dessus de 220° |
| *Acide γ-résorcylique* (1.2.6) *de Senhoffer*..... | *id.* | 135° |
| *Acide dioxybenzoïque de Grässier*...... | *id.* | » |

| NOMS. | FORMULES. | Fond à : |
|---|---|---|
| *Acides monométhylprotocatéchique et vanillique* (isomères). . . . . . . . | $C^8H^8O^4$ ou $C^6H^3 \begin{cases} CO^2H \\ OH \\ OCH^3 \end{cases}$ | 251°-212° |
| *Acide orsellique*. . . . . . . . . . . | $C^8H^8O^4 = C^6H^2(CH^3) \begin{cases} CO^2H \\ (OH)^2 \end{cases}$ | se sublime |
| — *vératrique*. . . . . . . . . . . | $C^9H^{10}O^4$ ou $C^6H^3 \begin{cases} CO^2H \\ (OCH^3)^2 \end{cases}$ | » |
| — *hydrocaféique*. . . . . . . . . | $C^9H^{10}O^4$ ou $C^6H^3 \begin{cases} C^2H^4-CO^2H_1 \\ (OH)^2_{3.4} \end{cases}$ | » |
| — *caféique*.. . . . . . . . . . . | $C^9H^8O^4$ ou $C^6H^3 \begin{cases} C^2H^2-CO^2H_1 \\ (OH)^2_{3.4} \end{cases}$ | » |
| — *isocaféique* (de Rochleder). . . . | » | » |

## ACIDE PROTOCATÉCHIQUE ET SES ISOMÈRES

$C^7H^6O^4$

L'acide protocatéchique $C^6H^3(OH)^2_{3.4}CO^2H_1$ est le plus important des sept acides dioxybenzoïques connus $C^7H^6O^4$ ou $C^6H^3(OH)^2$-$CO^2H$.

Ses six isomères sont : 1° l'*acide paradioxybenzoïque* ou *gentisique* de Henry et Caventou, que la chaleur décompose en hydroquinone et acide carbonique ; 2° l'acide dioxysalicylique de Lautemann obtenu, comme le précédent, par l'action de la potasse fondante sur l'acide iodosalicylique ; 3° l'acide dioxybenzoïque de Ascher qui dérive de l'acide sulfoconjugué du nitrotoluène solide ; 4° l'acide de Barth et Senhoffer, qu'on prépare par l'action de la potasse sur le disulfobenzoate de potassium ; 5° l'acide γ-résorcylique de Senhoffer ; 6° l'acide dioxybenzoïque de Grässier, fusible à 170° et qui dérive du nitrosotoluène.

**Préparation.** — L'acide protocatéchique fut découvert par Strecker, en fondant l'acide pipérique avec de la potasse. On peut le préparer de même, avec les catéchines, la maclurine, le sang-dragon, le rouge de quinquina, l'acide caféique, l'acide pipéronylique $C^8H^6O^4$, l'eugénol, etc., les acides paroxybenzoïques monobromés et monoïodés. Mais on l'obtient généralement en fondant l'huile de girofle, essentiellement formée d'*eugénol* $C^6H^3 \equiv (OCH^3)_3(OH)_4(C^3H^5)_1$, avec trois fois son poids de potasse caustique. Après fusion, l'on reprend le produit par l'eau acidulée, et l'on enlève l'acide par agitation de la liqueur avec de l'éther.

La fusion des catéchines avec la potasse est aussi l'un des bons procédés de préparation de cet acide.

**Propriétés.** — Il cristallise en aiguilles clinorhombiques répondant à la formule $C^7H^6O^4 + H^2O$, solubles dans 45 parties d'eau froide, très solubles dans l'alcool et l'éther. Son goût est à la fois sucré et astringent. Il fond à 199°. Soumis à la distillation sèche, il se transforme en pyrocatéchine et acide carbonique.

En solution neutre, il se colore par les sels ferriques en vert foncé; il réduit à chaud l'azotate d'argent, mais non les solutions alcalines de cuivre.

Les protocatéchates terreux sont assez solubles.

Quelques éthers-phénols protocatéchiques présentent de l'intérêt:

L'*acide* éther *méthylprotocatéchique* a la constitution $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \diagup CO^2H \\ - OH \\ \diagdown OCH^3 \end{smallmatrix}$. On en connaît deux : le plus intéressant est l'*acide vanillique*, que l'on obtient aussi par l'oxydation de son aldéhyde qu'on peut retirer de la vanille, la vanilline $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \diagup COH \\ - OH \\ \diagdown OCH^3 \end{smallmatrix}$ (V. p. 482) ainsi que par l'oxydation de la coniférine. L'acide vanillique forme des aiguilles sublimables, fusibles à 212°; son isomère l'acide méthylprotocatéchique proprement dit fond à 251°.

L'*acide diméthylprotocatéchique* $C^6H^3 \lessgtr \begin{smallmatrix} CO^2H \\ (OCH^3)^2 \end{smallmatrix}$ s'obtient en chauffant l'acide protocatéchique avec l'iodure de méthyle. Il paraît identique avec l'*acide vératrique* extrait de la cévadille. Cet acide, très peu soluble dans l'eau froide, donne, lorsqu'on le distille avec les alcalis, de la diméthylpyrocatéchine, $C^6H^4(OCH^3)^2_{1.2}$.

Enfin l'*acide pipéronylique* $C^8H^6O^4$ ou $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \diagup CO^2H \\ - O \searrow \\ \diagdown O \nearrow \end{smallmatrix} CH^2$ n'est autre que l'éther méthylénique de l'acide protocatéchique. Le *pipéronal* $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \diagup COH \\ - O \searrow \\ \diagdown O \nearrow \end{smallmatrix} CH^2$, produit d'oxydation de l'acide pipérique, est l'aldéhyde qui lui correspond.

## ACIDE CAFÉIQUE ET HYDROCAFÉIQUE

$C^9H^8O^4$ et $C^9H^{10}O^4$

L'acide caféique est un dérivé hydroxylé de l'acide cinnamique. Il correspond à la constitution : $C^6H^3 \lessgtr \begin{smallmatrix} (CH = CH - CO^2H)_1 \\ (OH)^2_{3.4} \end{smallmatrix}$.

On l'obtient en faisant bouillir avec de la lessive de potasse l'acide cafétannique extrait du café vert; il suffit de saturer ensuite la dissolution par de l'acide sulfurique étendu pour le précipiter. C'est un acide fort saturant les alcalis. Il colore en vert foncé les sels de fer; il réduit le nitrate d'argent, mais non les liqueurs cupro-alcalines. Fondu avec de la potasse, il donne les acides protocatéchique et acétique.

Tiemann a fait la synthèse de son dérivé acétylé $C^6H^3 \lessgtr \begin{smallmatrix} CH = CH - CO^2H \\ (OC^2H^3O)^2 \end{smallmatrix}$ en chauffant l'aldéhyde protocatéchique mêlée d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu. La potasse transforme ce dérivé en acide caféique.

Celui-ci se change en *acide hydrocaféique* $C^9H^{10}O^4$ lorsqu'on fait bouillir sa solution avec l'amalgame sodique.

### (B). *Acide monobasique triphénolique.*

Parmi les acides monobasiques trois fois phénols, on ne connait que l'acide gallique.

## ACIDE GALLIQUE

$$C^7H^6O^5 \quad \text{ou} \quad C^6H^2 \begin{cases} CO^2H \\ \equiv (OH)^3 \end{cases}$$

Observé d'abord par Scheele vers 1775, étudié par Pelouze et Strecker, cet acide a été produit synthétiquement par Lautemann en saponifiant par la potasse l'acide diiodosalicylique :

$$C^6H^2I^2(OH)CO^2H + 2KHO = C^6H^2(OH)^3CO^2H + 2KI.$$

Il existe tout formé dans les feuilles de busserole et de sumac, dans les rameaux du *Rhus coriaria*, les graines de *mango*, l'écorce de pommier et de beaucoup d'autres arbres, etc.

**Préparation.** — On le prépare généralement au moyen des *noix de galle*, excroissances *g*, *g* qui se forment sur les (fig. 115) rameaux du *Quercus infectoria* à la suite de la piqûre d'un petit insecte C, de l'ordre des Hyménoptères, le *Cynips*, qui dépose ses œufs dans le parenchyme. L'acide gallique n'existe pas dans la noix de galle : elle contient surtout de l'amidon et du tannin ; mais si on la concasse et la mouille et qu'on l'abandonne à l'air, peu à peu son tannin se transforme en acide gallique grâce à une lente hydratation provoquée par des moisissures (*penicillium* et *aspergillus*). Cette hydratation peut aussi s'obtenir par l'ébullition de ce tannin avec de l'eau acidulée. D'ordinaire les noix de galle pulvérisées grossièrement et maintenues humides, sont abandonnées un ou deux mois à la fermentation spontanée. Elles sont ensuite mises sous la presse : le tourteau, fortement comprimé, est alors épuisé par l'eau bouillante qui donne une liqueur d'où se dépose l'acide gallique par refroi-




Fig. 115. — Noix de galle et cynips du *Quercus infectoria*.

dissement; on purifie cet acide par recristallisation en présence du noir animal. L'équation suivante explique sa formation en partant du tannin:

$$C^{14}H^{10}O^{9} + H^{2}O = 2C^{7}H^{6}O^{5}$$
Tannin. Acide gallique.

Je me suis assuré que dans cette réaction il ne se fait pas trace de glucose lorsqu'on a le soin de détruire d'abord par l'eau acidulée bouillante une certaine quantité de glucoside ellagique qui accompagne toujours le tannin brut.

**Propriétés.** — L'acide gallique forme de longues aiguilles répondant à la formule $C^{7}H^{6}O^{5} + H^{2}O$. Il se dissout dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante. Sa saveur est acidule et astringente. Il fond vers 220°.

Chauffé à 210° dans un gaz inerte, il se décompose entièrement en acide carbonique et pyrogallol :

$$C^{7}H^{6}O^{5} = CO^{2} + C^{6}H^{6}O^{3}.$$

Vers 250°, il donne des produits ulmiques, entre autres de l'acide métagallique $C^{12}H^{8}O^{4}$.

Il est fort oxydable, surtout en présence des alcalis. Ses solutions réduisent le sel des métaux précieux et le réactif cupropotassique.

Laissé au contact de l'acide sulfurique concentré (1 partie d'acide gallique et 5 p. $SO^{4}H^{2}$) il se déshydrate lentement et se transforme en acide rufigallique ou *hexaoxyanthraquinone* $C^{14}H^{2}(O^{2})(OH)^{6}$ (V. p. 466) :

$$2C^{7}H^{6}O^{5} = C^{14}H^{2}(O^{2})''(OH)^{6} + 2H^{2}O.$$

Le brome le transforme en acides *mono-* et *bibromogallique*.

Les solutions d'acide gallique se colorent en bleu tournant promptement au vert par l'eau de chaux; elles donnent un précipité bleu avec les sels neutres de peroxyde de fer; au contact du carbonate de chaux, elles passent au bleu, puis à l'indigo en s'oxydant à l'air. Ses solutions ne précipitent ni les alcaloïdes, ni la gélatine, mais bien l'émétique. Les gallates de chaux, de manganèse, de zinc sont peu solubles.

## TANNINS

Les substances astringentes douées de la propriété de s'unir au tissu dermique de la peau, de donner des composés peu solubles avec la gélatine, les alcaloïdes et l'émétique, de se colorer en noir, en bleu ou en vert par les sels ferriques, de s'oxyder très facilement à l'air en présence des bases auxquelles elles s'unissent faiblement, enfin de se dédoubler par hydratation, sous l'influence de l'eau aidée des acides ou des alcalis, en acides aromatiques et phénols ou sucres, toutes les

substances qui répondent à ces multiples caractères portent ou doivent porter le nom de *tannins*.

Ce sont des corps généralement amorphes, très légèrement acides, solubles dans l'eau, fort répandus dans les écorces, les feuilles, les racines des végétaux : les écorces d'arbousier, de tormentille, de bistorte, de sumac, de corroyère, de chêne, etc., sont si riches en tannins qu'on les emploie directement pour tanner industriellement les peaux.

Les principaux tannins, ceux qui sont chimiquement le mieux connus, sont les suivants :

Le *tannin de la noix de galle* ordinaire et le *tannin* de la *galle de Chine*, l'un et l'autre anhydrides véritables de l'acide gallique mais avec une constitution différente (*H. Schiff; A. Gautier*)

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{2C^7H^6O^5} = H^2O + \underset{\text{Tannin de noix de galle.}}{C^{14}H^{10}O^9}$$

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{3C^7H^6O^5} = 2H^2O + \underset{\text{Tannin de Chine.}}{C^{21}H^{14}O^{13}}$$

Le *tannin du café*, ou *acide cafétannique*, qui se dédouble par les alcalis en acide caféique et mannitane :

$$\underset{\text{Acide cafétannique.}}{C^{15}H^{18}O^8} + H^2O = \underset{\text{Acide caféique.}}{C^9H^8O^4} + \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^{12}O^5}$$

Le *tannin du cachou* ou acide *cachoutannique*, tannin complexe qui paraît donner de la phloroglucine en s'hydratant;

Le *tannin du bois jaune*, acide *morintannique* ou *maclurine*, poudre cristalline jaune qui constitue la matière colorante du *bois jaune* ou *morus tinctoria*, arbre de la famille des orties qu'on trouve au Brésil, au Mexique, etc. Ce tannin donne, par la potasse fondante, de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique :

$$\underset{\text{Maclurine.}}{C^{13}H^{10}O^6} + H^2O = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^6H^6O^3} + \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C^7H^6O^4}$$

Le *tannin du quercitron* retiré de l'écorce du *Quercus nigra digitata*, et le *tannin de l'écorce de chêne ordinaire* ou *acide quercitannique*. Le premier donne avec les sels ferriques un précipité vert, le second se colore en bleu. L'un et l'autre se dédoublent par les acides en quercétine et isodulcite. La quercétine serait elle-même une combinaison de morin et d'acide quercétique :

1° $$\underset{\text{Quercitron.}}{C^{33}H^{30}O^{17}} + H^2O = \underset{\text{Quercétine.}}{C^{27}H^{18}O^{12}} + \underset{\text{Isodulcite.}}{C^6H^{14}O^6}$$

2° $$\underset{\text{Quercétine.}}{C^{27}H^{18}O^{12}} = \underset{\text{Morin.}}{C^{12}H^8O^5} + \underset{\text{Acide quercétique}}{C^{15}H^{10}O^7}$$

Le *tannin des quinquinas*, ou *acide quinotannique*, qui par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, se dédouble en glucose et *rouge cinchonique* $C^{12}H^{12}O^{5}$. Ce dernier corps donne, par fusion avec la potasse, de l'acide protocatéchique $C^{7}H^{6}O^{4}$ et un produit brun résineux, et par simple ébullition avec les alcalis, de l'acide caféique et du glucose.

Beaucoup d'autres substances que nous ne pourrions même pas citer ici tant elles sont nombreuses, contiennent des tannins. Il n'est ni feuille ni écorce qui en soit dépourvue. On les trouve dans les fruits verts, d'où ils disparaissent lentement avec la maturation ; dans les feuilles de thé, les écorces de pommier, de cerisier et autres rosacées. Ils forment souvent de belles substances tinctoriales telles que le quercitron ; les matières colorantes des fruits rouges, que j'ai spécialement examinées, en particulier celles des vins rouges des divers cépages, sont constituées par des tannins spéciaux se dédoublant lorsqu'on les fond avec la potasse, en phloroglucine, acide protocatéchique et acides gras.

De ces tannins, certains précipitent en bleu les sels ferriques, ce sont ceux des noix de galle ordinaire et de Chine, des écorces de chêne, de peuplier, noisetier, poirier, arbousier, etc. D'autres les précipitent en vert : ceux du thé, du cachou, des quinquinas, des pins, des saules, etc. Parmi ces tannins, beaucoup précipitent la gélatine à chaud ou à froid ; d'autres, tels que ceux de cachou, de café, de thé, des vins, etc., ne la précipitent point ou du moins le précipité se redissout à chaud. Ceux qui jouissent de cette dernière propriété sont favorables à la digestion, loin de lui être contraires : ce sont des toniques de l'estomac.

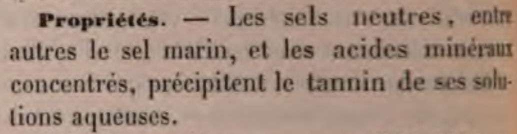
A côté des tannins il convient de mentionner *les catéchines*, substances douées de la plupart des propriétés des tannins, quoique généralement un peu moins riches qu'eux en oxygène, et se dédoublant comme eux, sous l'influence des alcalis, en acides phénoliques, phénols polyvalents et acides formique, acétique ou acides analogues.

## TANNIN ORDINAIRE OU ACIDE GALLOTANNIQUE

$C^{14}H^{10}O^{9}$

**Préparation.** — Les excroissances arrondies qui proviennent de la piqûre du *cynips* et se forment sur les feuilles et rameaux du *Quercus infectoria* portent le nom de *noix de galle*, et servent à préparer le tannin ordinaire. On concasse ces galles, on les tasse dans une allonge (fig. 114) portant en bas un léger tampon de coton, et on les épuise par un mélange de quatre parties d'éther ordinaire et d'une partie d'alcool. La liqueur qui filtre se partage en deux couches : l'inférieure est aqueuse et contient presque tout le tannin ; la supérieure, éthérée, tient en dissolution les impuretés, les matières grasses et colorantes. On sépare la couche inférieure et

on l'évapore dans le vide. Elle laisse le tannin presque pur sous forme d'une masse jaunâtre, légère, amorphe, très soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther.



**Propriétés.** — Les sels neutres, entre autres le sel marin, et les acides minéraux concentrés, précipitent le tannin de ses solutions aqueuses.




Fig. 114. — Extraction du tannin.

Il fond et se décompose vers 210-215°, en donnant de l'acide carbonique, du pyrogallol et de l'acide métagallique.

En solution dans l'eau, il absorbe lentement l'oxygène, brunit, donne de l'acide carbonique et oxalique, en même temps qu'il s'hydrate et se change en acide gallique; cette oxydation est très activée par les alcalis.

Le tannin est un acide faible : il déplace l'acide carbonique de ses sels.

Traitées par les acides minéraux étendus, les solutions de tannin brut se troublent d'abord à chaud en laissant précipiter quelques paillettes jaunes d'*acide ellagique* $C^{14}H^6O^8 + 2H^2O$, en même temps qu'il apparaît un peu de glucose. A ce moment, si l'on filtre et continue l'ébullition, il ne se fait plus trace de glucose ni d'acide ellagique (*A. Gautier*), et le tannin se transforme intégralement par hydratation en acide gallique :

$$C^{14}H^{10}O^9 + H^2O = 2C^7H^6O^5.$$

Telle est l'explication de cette erreur, autrefois classique, que le tannin est un glucoside qui donne du glucose en s'hydratant.

Il suit de la transformation du tannin en acide gallique que le tannin est l'anhydride de ce dernier acide. C'est ce qu'a démontré M. H. Schiff. Lorsqu'on chauffe quelques heures, à 120°, l'acide gallique avec de l'oxychlorure de phosphore, ou lorsqu'on fait bouillir les solutions d'acide gallique avec de l'acide arsénique, l'acide gallique se déshydratant se transforme en tannin ordinaire :

$$2C^7H^6O^5 = H^2O + C^{14}H^{10}O^9.$$

L'on doit considérer le tannin comme un éther phénolique de l'acide gallique :

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix} -CO-O- \\ OH \quad OH \\ OH \quad OH \\ OH \quad CO^2H \end{matrix}\right\}C^6H^2.$$

En effet l'anhydride acétique, donne avec le tannin un dérivé pentacétylé indiquant l'existence de cinq OH phénoliques dans sa molécule. De plus le tannin est bien un acide monobasique comme l'indique sa formule de constitution ci-dessus développée.

Les tannates sont en général incristallisables et peu solubles. Ceux de plomb, d'étain, de mercure, de zinc, d'antimoine, sont insolubles.

Les sels ferriques donnent avec le tannin un précipité bleu noirâtre. Lorsqu'à l'extrait aqueux de noix de galle additionné de gomme, on ajoute des sels ferreux qui s'oxydent peu à peu à l'air, on obtient l'*encre ordinaire*.

Le tannin précipite les alcaloïdes organiques de leurs solutions même très étendues ; il donne des composés insolubles avec la gélatine et en général avec les substances gélatinigènes.

**Tannage.** — Le tannin a une affinité singulière pour le tissu dermique de la peau et des muqueuses, qu'il rend imputrescible et transforme en *cuir*.

Après avoir été ramollies et nettoyées de leurs chairs, de leurs poils et de leur épiderme par la chaux ou par tout autre procédé, les peaux réduites au derme, feutrage serré de faisceaux de tissu conjonctif, sont mises à gonfler dans des liquides acidulés, puis placées en tas par couches alternantes superposées de peaux et de *tan*, poudre grossière d'écorces tannantes de chêne, de saule, de sumac, etc. Quelquefois ces peaux sont mises à tremper dans les décoctions de ces écorces. Au bout de quelques semaines, elles ont absorbé la quantité de tannin qui leur convient et sont devenues imputrescibles ; en un mot elles sont changées en cuir. Il ne reste plus qu'à les corroyer, les lustrer, les teindre, les vernir, les maroquiner, etc.

L'affinité du tannin pour le tissu conjonctif de la peau ou des muqueuses est telle, que ces tissus enlèvent complètement et rapidement tout leur tannin aux liqueurs qui en sont chargées. Du tissu conjonctif râpé, lavé et séché à 100° mis dans une solution de matières tannantes, s'en empare rapidement, augmente de poids et permet ainsi le dosage exact du tannin contenu dans la liqueur.

## (C) *Acides-phénols polybasiques.*

**Acides-phénols bibasiques.** — On ne connaît parmi ces acides que les cinq *acides-phénols dicarboxyliques*, parmi lesquels nous citerons l'acide oxytéréphtalique $C^6H^3(OH)(CO^2H)^2_{1.4}$ et les acides oxyuvitiques et ses isomères $C^6H^2(CH^3)(OH)(CO^2H)^2$. Ils ne présentent point d'importance.

**Acides-phénols tribasiques.** — L'acide-phénol tricarboxylique et l'acide oxytrimésique $C^6H^2(OH)_2(CO^2H)^3_{1.3.5}$ sont seuls connus et sans intérêt.

## SECTION TROISIÈME

### CORPS EN CARBONE, HYDROGÈNE, OXYGÈNE ET AZOTE

---

## QUARANTE ET UNIÈME LEÇON

AMINES AROMATIQUES : CLASSIFICATION.
AMINES PROPREMENT DITES : ANILINES; TOLUIDINES; BENZYLAMINE; NAPHTYLAMINES.
DIAMINES. — TRIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE.

Nous avons exposé déjà (p. 319 de ce volume) les diverses méthodes qui permettent d'introduire l'azote dans les corps organiques. De l'action sur les substances dénuées de cet élément des acides nitrique et nitreux, de l'ammoniaque et de l'hydroxylamine, du cyanogène et des cyanates, résultent soit directement, soit indirectement, des corps nitrés et nitrosés, des amines et de samides, des nitriles, des cyanures et des imides, des composés azoïques, etc..., qui constituent autant de fonctions importantes que l'azote fait apparaître dans les molécules où il s'introduit.

Ainsi qu'on l'a fait pour la série grasse, nous étudierons successivement les corps azotés aromatiques, en les classant suivant chacune de ces fonctions nouvelles, en commençant par la plus importante et la plus intéressante de toutes, celle des *amines*.

### AMINES AROMATIQUES

**Classification.** — L'on a vu, page 328, que les amines sont de véritables ammoniaques organiques; l'on a exposé leur classification en *monamines, diamines, triamines, etc.*, chacun de ces groupes lui-même subdivisé en *amines primaires, secondaires, tertiaires* et *hydrates d'ammoniums organiques*. Ces définitions et classifications générales sont communes aux amines grasses et aux aromatiques qui théoriquement ne diffèrent des grasses que parce que le radical positif substitué à l'hydrogène de l'ammoniaque, au lieu d'être emprunté à un alcool de la série grasse dérivé d'un hydrocarbure aromatique ou d'un phénol. Les quelques formules suivantes rappelleront cette constitution et cette correspondance :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $AzH^2(C^2H^5)$<br>Éthylamine.<br>(*Monamine primaire.*) | $AzH(C^2H^5)^2$<br>Diéthylamine.<br>(*Monamine secondaire.*) | $Az(C^2H^5)^3$<br>Triéthylamine.<br>(*Monamine tertiaire.*) | $\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} > C^2H^4$<br>Éthylène-diamine.<br>(*Diamine primaire*) | $(AzH^2)^3 \equiv C^3H^5$<br>Glycéryltriamine.<br>(*Triamine primaire.*) |
| $AzH^2(C^6H^5)$<br>Phénylamine.<br>(*Monamine primaire.*) | $AzH(C^6H^5)^2$<br>Diphénylamine.<br>(*Monamine secondaire.*) | $Az(C^6H^5)^3$<br>Triphénylamine.<br>(*Monamine tertiaire.*) | $\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} > C^6H^4$<br>Phénylène-diamine.<br>(*Diamine primaire.*) | $CH \begin{matrix} \diagup C^6H^4 \diagdown \\ - C^6H^4 - \\ \diagdown C^6H^4 \diagup \end{matrix} (AzH^2)^3$<br>Triamidophényl-méthane.<br>(*Triamine primaire.*) |

Au point de vue de leurs propriétés générales, nous diviserons les amines aromatiques en amines à *fonctions simples* et amines à *fonctions mixtes*.

Les amines à *fonctions simples* se subdivisent d'après la nature du radical directement uni à l'azote. Lorsque par des procédés que nous ferons reconnaître, l'on substitue dans ces amines l'oxhydrile OH à $AzH^2$, les unes donnent un phénol, les autres un alcool. L'azote ammoniacal est en rapport dans les premières avec le carbone de la chaîne centrale, dans les secondes avec celui des chaînes latérales. En voici deux exemples :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ AzH^2 \end{matrix} \quad \text{correspondant à :} \quad C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix}$$

Toluidine. — Phénol crésylique.

$$C^6H^5-CH^2(AzH^2) \quad \text{correspond à :} \quad C^6H^5-CH^2(OH)$$

Benzylamine. — Alcool benzylique.

Les amines à *fonctions mixtes* se subdivisent elles-mêmes suivant la nature de la fonction surajoutée à la fonction basique. Nous distinguerons les :

*amines-phénols*. . . . . . . . . . Ex. : $C^6H^4(OH)-AzH^2$
*amines-alcools ou amines carbinols*. » $C^6H^4(AzH^2)-CH^2.OH$
*amines-aldéhydes*. . . . . . . . » $C^6H^4(AzH^2)-COH$
*amines-acides*. . . . . . . . . » $C^6H^4(AzH^2)-CO^2H$
*amines-amides*. . . . . . . . . » $C^6H^5-AzH.C^2H^3O$
*amides*. . . . . . . . . . . . . » $C^6H^5-COAzH^2$
*Nitramines, nitrosamines*, etc. . . » $C^6H^4(AzH^2)(AzO^2)$, etc.

## (A) — AMINES A FONCTIONS SIMPLES.

Les amines à proprement parler *aromatiques* sont celles où le radical amidogène $AzH^2$ fait directement partie du *noyau central* d'un hydrocarbure benzénique; il y remplace un des six atomes d'hydrogène, comme nous le démontrerons par l'ensemble des propriétés et des dérivés de ces corps, aussi bien que par leur mode de synthèse.

**Production des amines aromatiques.** — Les procédés qui servent

à préparer les amines grasses (*V. p.* 330) ne permettent généralement pas d'obtenir les bases aromatiques. En effet, ainsi qu'on l'a vu, la benzine et ses homologues chlorés ou bromés à froid, c'est-à-dire dans le noyau, ne sont point des éthers chlorhydriques ou bromhydriques, mais des dérivés phénoliques, le plus souvent inaccessibles à l'action des alcalis ou de l'ammoniaque. Des dérivés tels que $C^6H^5Br$ ou $C^6H^4Br(CH^3)$ ne se prêtent point à la substitution de OH ou de $AzH^2$ à la place de Cl ou de Br. Il faut donc recourrir à d'autres méthodes. Celles qui ont permis de préparer des amines aromatiques sont les suivantes :

1° Plusieurs de ces alcalis furent d'abord obtenus par des réactions indirectes, souvent difficiles à analyser, bien avant que les procédés réguliers de synthèse ne fussent connus. En 1826, Unverdorben découvrit l'aniline dans les produits de la distillation de l'indigo. Peu après, Runge retira plusieurs bases aromatiques des goudrons provenant de la distillation directe des os et de la houille.

2° Le procédé de production régulière de ces alcaloïdes le premier en date (1842), est dû au chimiste russe Zinin. Il consiste à nitrer les hydrocarbures aromatiques et à soumettre ensuite les corps ainsi produits à l'action des réducteurs tels que le ***sulfure ammonique, l'étain en présence de*** HCl ***à chaud, le mélange de fer et d'acide acétique,*** l'***amalgame de sodium et*** l'***eau***, etc., en un mot, à l'action de l'hydrogène naissant. On comprend que l'on puisse par nitration des hydrocarbures, suivie de réduction, passer successivement

de $C^6H^6$ à $C^6H^5(AzO^2)$ et à $C^6H^5 \cdot AzH^2$ ;

ou de $C^6H^6$ à $C^6H^4(AzO^2)^2$ et à $C^6H^4(AzH^2)^2$, etc. ;

on voit que cette méthode permet d'obtenir les diamines, triamines, etc.

3° Si l'on chauffe sous pression les bases qu'on obtient par le procédé précédent, ou les amines des séries acycliques, avec les sels des bases aromatiques, on obtiendra des amines secondaires ou tertiaires. Ainsi l'on aura :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de phénylamine.}}{C^6H^5-AzH^2 \cdot HCl} + \underset{\text{Phénylamine.}}{C^6H^5 \cdot AzH^2} = \underset{\text{Diphénylamine.}}{(C^6H^5)^2AzH} + AzH^4Cl$$

et

$$\underset{\text{Phénylamine.}}{C^6H^5 \cdot AzH^2} + \underset{\text{Chlorhydrate de méthylamine.}}{CH^3 \cdot AzH^2, HCl} = \underset{\text{Phénylméthylamine.}}{\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix} > AzH} + AzH^4Cl$$

4° Si l'on ne peut généralement obtenir les bases aromatiques par l'action directe de l'ammoniaque sur les hydrocarbures dans lesquels le chlore ou le brome sont venus se substituer à l'hydrogène du noyau benzénique, il n'en est plus ainsi lorsque les éléments haloïdes, ou bien un

radical d'acide, sont substitués dans l'une des chaînes *latérales*. L'on sait que la potasse saponifie aisément ces corps, véritables éthers gras par cette annexe de leur molécule. De même l'ammoniaque donne en agissant sur ces composés des amines à fonctions grasses quoique munies d'un noyau aromatique. Ainsi l'on a :

$$C^6H^5.CH^2Br + AzH^3 = C^6H^5-CH^2.AzH^2,BrH$$

Bromure de benzyle. — Bromhydrate de benzylamine.

Les amines ainsi produites ne sont plus de véritables amines aromatiques, mais des *amines grasses à noyau aromatique* enclavé dans l'un des radicaux gras :

$$Az\begin{cases}H\\H\\CH^3\end{cases} \quad \text{et} \quad Az\begin{cases}H\\H\\CH^2-C^6H^5\end{cases}$$

Méthylamine. — Benzylamine ou phénylométhylamine.

**Propriétés.** — Les *amines grasses à radical aromatique* dont nous venons de donner le mode de production dans notre 4° répondent en principe à toutes les propriétés générales des amines grasses citées pages 332 et suivantes.

Quant aux *amines aromatiques proprement dites*, tout en jouissant des propriétés fondamentales des amines grasses ou ordinaires, elles en diffèrent très notablement par les caractères suivants :

Leurs propriétés basiques, ou si l'on veut leur affinité pour les acides mesurée par la quantité de chaleur qui se dégage lorsque ces composés se salifient, est bien plus faible que celle des amines grasses. De là comme conséquence très générale une plus grande instabilité de leurs sels. Tandis que la diméthylamine est une base puissante, la diphénylamine est à peine basique, ses sels instables se dissocient par l'eau ; la triphénylamine *ne s'unit plus aux acides*, tandis que la triméthylamine est une base puissante.

Les bases aromatiques ne bleuissent pas sensiblement le tournesol. Elles sont bien moins solubles dans l'eau que celles de la série grasse ; elles fournissent par l'action de Cl ; Br. ; $AzO^3H$ ; $SO^4H^2$ fumant, etc., des dérivés chlorés, bromés, nitrés, sulfonés, etc., *dans le noyau aromatique*.

Traitées par l'acide azoteux *elles reproduisent un phénol et non un alcool* :

$$C^6H^5.AzH^2 + AzO^2H = C^6H^5(OH) + Az^2 + H^2O$$

Aniline. — Acide azoteux. — Phénol.

Quelquefois elles donnent à froid, avec ce réactif, des dérivés spéciaux complexes, explosifs, propres à la série aromatique, les *corps azoïques*.

Enfin ces bases sont susceptibles de former par leur oxydation et

leur polymérisation facile des dérivés doués de couleurs intenses et variées.

## I. — *Monamines à fonctions simples.*

---

### ANILINE ou PHÉNYLAMINE

$C^{12}H^7Az$ ou $C^6H^5.AzH^2$

On a dit, p. 526, que ce corps important fut signalé pour la première fois en 1826, par le suédois Unverdorben, parmi les produits de la distillation sèche de l'indigo. Son nom lui vient d'*anil*, nom portugais de l'indigo. W. Hofmann, qui a beaucoup étendu et généralisé l'histoire de l'aniline, a donné à cette base le nom *phénylamine*.

**Production.** — L'aniline se produit dans la distillation de la houille, des matières animales, de l'indigo, de la salicylamide, du nitrotoluène. Mais depuis la découverte des magnifiques couleurs qui en dérivent, cette substance est devenue la matière première d'une très grande industrie, et on ne la prépare plus que par la réduction de la nitrobenzine.

Fig. 115. — Appareil pour la préparation industrielle de l'aniline.

L'agent réducteur le plus généralement employé consiste dans un mélange d'acide acétique et de limaille de fer (*Procédé de A. Béchamp.*) L'on introduit successivement dans une grande cornue de verre 10 parties de nitrobenzine $C^{12}H^5(AzO^4)$, 10 p. d'acide acétique ordinaire et 11 p. de limaille de fer. La réaction se déclare bientôt d'elle-même et l'aniline distille; on recohobe le produit qui s'est condensé s'il est nécessair[e] et l'on chauffe enfin [la] masse avec un alcali qui met l'aniline tout entière en liberté.

Dans l'industrie l'opération se fait dans de grands cylindres en fonte (fig. 115) munis d'agitateurs mécaniques, et chauffés à la vapeur. L'acic

acétique trop coûteux, est remplacé par de l'acide chlorhydrique. On chauffe peu et on laisse les matières réagir longtemps. A la fin, on déplace l'aniline formée en ajoutant un lait de chaux, puis on l'entraîne par injection de vapeur d'eau surchauffée arrivant par le tube DA.

Dans les deux cas, la réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$C^6H^5\text{-}AzO^2 + 3H^2 = C^6H^5\text{-}AzH^2 + 2H^2O$$

**Propriétés.** — L'aniline se présente sous la forme d'une huile incolore, très réfringente, d'une densité de 1,036 à 0° et de 1,024 à 17°. Elle cristallise au-dessous de 8° et bout à 183°,7. Elle est soluble à 12° dans 31 parties d'eau; elle est fort soluble dans l'alcool, l'éther, les carbures d'hydrogène. Elle dissout le soufre, le phosphore, l'indigo, les résines, le camphre. Sa réaction est très faiblement alcaline : elle ne bleuit pas le papier de tournesol, mais fait passer au vert la teinture de dahlia. Son union à HCl dégage 7,4 calories. Elle est déplacée de ses sels par les alcalis et les bases terreuses, mais elle déplace partiellement l'ammoniaque, l'oxyde de zinc et les sesquioxydes.

La saveur de l'aniline est brûlante, son odeur est désagréable et faible; elle est vénéneuse. Respirée à l'état de vapeur ou appliquée sur la peau, elle peut amener la mort. La dilatation pupillaire, l'algidité, l'insensibilité cutanée, et surtout la coloration violette des lèvres, des gencives et des ongles caractérisent cet empoisonnement.

Portée au rouge sombre, l'aniline se charbonne, dégage du cyanhydrate d'ammoniaque, du cyanure de phényle, du carbazol $\left.\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle AzH$, etc.

L'hydrogène emprunté à l'acide iodhydrique porté à 280°, donne avec l'aniline de la benzine et de l'ammoniaque :

$$C^6H^7Az + H^2 = C^6H^6 + AzH^3.$$

Les agents oxydants transforment cette base en *bleu*, *vert* ou *noir* d'aniline, enfin en quinone $C^6H^4(O^2)''$ :

$$C^6H^7Az + O^2 = C^6H^4(O^2)'' + AzH^3.$$

Le permanganate de potasse donne de l'ammoniaque, de l'acide oxalique et de l'azobenzide :

$$\underbrace{C^6H^5\text{-}Az\boxed{H^2 + H^2}Az\text{-}C^6H^5}_{\text{Deux molécules d'aniline.}} + O^2 = 2H^2O + \underbrace{C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^5}_{\text{Azobenzide.}}$$

L'acide nitrique l'oxyde violemment et produit des phénols nitrés.

L'acide azoteux dirigé en vapeurs dans une solution d'azotate d'aniline à 50° ou 60° donne naissance au phénol :

$$C^6H^7Az \cdot AzO^3H + AzHO^2 = C^6H^5 \cdot OH + AzO^3H + Az^2 + H^2O.$$

Si l'acide azoteux agit à froid, il se fait un sel de diazobenzol :

$$C^6H^7Az, AzO^3H + AzO^2H = 2H^2O + C^6H^5-Az{=}Az-AzO^3.$$

Nous reviendrons plus loin sur cette réaction complexe (*Leçon* 43[e]).

Le chlore, le brome, l'iode, le radical $AzO^2$ emprunté à l'acide nitrique fumant, se substituent assez aisément à l'hydrogène benzénique de l'aniline : il en résulte des phénylamines chlorées, bromées, nitrées, etc.

Avec l'aniline, le cyanogène donne directement de la *cyaniline* :

$$2C^6H^5-AzH^2 + 2CAz = C^{14}H^{14}Az^4.$$

L'acide sulfurique fumant change l'aniline en *acide paraniline-sulfonique* ou *acide sulfanilique* $C^6H^4(SO^3H)_4(AzH^2)_1$ cristallisable en lamelles rhomboïdales déliquescentes, isomère de l'*acide ortho-aniline-sulfonique* qui s'obtient par la réduction de l'acide *ortho-nitro-benzine sulfonique*.

En présence des alcalis caustiques, le chloroforme réagit vivement sur l'aniline et donne la *phénylcarbylamine* (*W. Hofmann*) :

$$C^6H^5 \cdot AzH^2 + CHCl^3 + 3KOH = 3H^2O + 3KCl + Az \begin{smallmatrix} \leqslant C'' \\ < C^6H^5 \end{smallmatrix}$$

L'aniline forme avec les acides des sels construits sur le type des sels ammoniacaux :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C^6H^7Az \cdot HCl$ | ; | $C^6H^7Az \cdot SO^4H^2$ | ; | $(C^6H^7Az)^2 \cdot SO^4H^2$ |
| Chlorhydrate. | | Sulfate acide. | | Sulfate neutre. |

Elle peut s'unir, comme l'ammoniaque, à beaucoup de sels métalliques et plus particulièrement aux chlorures.

Les chlorures d'acides et les acides anhydres réagissent sur l'aniline pour donner des *amines-amides*, qui peuvent dériver de la déshydratation des sels d'aniline comme les amides ordinaires dérivent de celle des sels ammoniacaux. On a donné le nom d'*anilides* à ces derniers. Ainsi :

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5-AzH^2} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3OCl} = \underset{\text{Acétanilide}}{C^6H^5-AzH \cdot C^2H^3O} + HCl$$

Le chlorure de chaux ajouté à une solution d'un sel d'aniline le colore en violet pourpre; cette réaction est très sensible. Si l'on agite la solution pourpre avec de l'éther, celui-ci s'empare d'une belle matière colorante rouge, tandis que la liqueur reste bleue.

Lorsqu'à une solution aqueuse d'aniline on ajoute une trace de chlorure de chaux, jusqu'à ce que la teinte violette commence à être

à peine visible, puis quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, la liqueur prend une teinte rose sensible même avec un 250 000ᵉ d'aniline.

**Sels d'aniline.** — Les sels d'aniline sont presque tous cristallisables et solubles dans l'eau et l'alcool. Ils sont le plus souvent incolores, mais ils rougissent un peu à l'air. Les plus usuels sont les suivants :

Le *chlorydrate* $C^6H^7Az,HCl$ qui forme des aiguilles fort solubles, fusibles à 192°. Ce sel bout à 244°.

Le *sulfate neutre* $(C^6H^7Az)^2SO^4H^2$ en paillettes argentées, peu solubles dans l'alcool froid.

Le *nitrate*, qui donne de la violaniline lorsqu'on le fait boullir avec un excès d'aniline.

*L'oxalate neutre* $(C^6H^7Az)^2C^2H^2O^4$ sel anhydre, peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il perd $2H^2O$ et laisse de l'*oxanilide* $C^6H^5.AzH\text{-}C^2O^2\text{-}AzH.C^6H^5$ correspondant à l'*oxamide* $AzH^2\text{-}C^2O^2\text{-}AzH^2$.

## DIPHÉNYLAMINE ou PHÉNYLANILINE

$$(C^6H^5)^2 = AzH$$

C'est une base secondaire qui dérive de la réaction de l'aniline sur ses propres sels :

$$\underset{\text{Phénylamine.}}{C^6H^5\text{-}AzH^2} + \underset{\text{Chlorhydrate de phénylamine.}}{C^6H^5\text{-}AzH^2\text{-}HCl} = \underset{\text{Diphénylamine.}}{(C^6H^5)^2{=}AzH} + AzH^4Cl.$$

La diphénylamine forme de beaux cristaux, très peu solubles dans l'eau, fusibles à 45°, bouillant vers 310°. Son odeur rappelle un peu la rose et excite l'éternuement ; sa saveur aromatique est brûlante.

Les matières oxydantes donnent avec cette base des couleurs bleues ou violettes. L'une des plus belles est le *bleu de diphénylamine*, découvert par M. Ch. Girard et de Laire. On l'obtient en chauffant la diphénylamine avec le sesquichlorure de carbone $C^2Cl^6$ qui passe à l'état de protochlorure, ou même en remplaçant ce sesquichlorure par de l'acide oxalique.

## MÉTHYLANILINE ET ÉTHYLANILINE

$$C^6H^5\text{-}AzH.CH^3; \quad \ldots, \quad C^6H^5\text{-}AzH.C^2H^5$$

La *méthylaniline* se produit industriellement en faisant agir l'aniline sur les éthers nitrique ou chlorhydrique de l'alcool méthylique. Sa préparation par les éthers nitriques a causé de graves explosions.

On l'obtient aussi par la réaction de l'alcool méthylique sur les sels d'aniline.

C'est un liquide incolore, bouillant à 192°, que les oxydants aptes à changer l'aniline commerciale en *rosaniline*, belle matière colo-

rante rose, transforment en un *violet* correspondant (V. *Leçon suivante*).
La méthylaniline, comme l'aniline, se colore en violet par le chlorure de chaux.

L'*éthylaniline* $C^6H^5$-AzH.$C^2H^5$ se produit dans les mêmes conditions que la précédente. C'est un liquide bouillant à 204°, brunissant rapidement à l'air. Le chlorure de chaux ne colore pas ses solutions en violet.

### TOLUIDINES ou CRÉSYLAMINES

$$C^7H^9Az \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ AzH^2 \end{cases}$$

Il doit théoriquement exister, et l'on connaît en effet, les trois bases : *ortho-*, *méta-*, *para- toluidines*. Elles proviennnt de la réduction des trois nitrotoluènes correspondants. Elles sont isomères de la *méthylaniline* $C^6H^5$-AzH.$CH^3$ et de la *benzylamine* $C^6H^5$-$CH^2$.$AzH^2$.

La *paratoluidine* $C^6H^4(CH^3)_1$-$(AzH^2)_4$ constitue la majeure partie de la toluidine commerciale obtenue en réduisant par le fer et l'acide chlorhydrique le nitrotoluène ordinaire, lui-même presque entièrement formé de paranitrotoluène fusible à 54°.

Chose remarquable, lorsqu'on expose 24 heures à une température de 350° le chlorhydrate de méthylaniline, il subit une transposition moléculaire et se change en chlorhydrate de paratoluidine.

La paratoluidine cristallise dans l'alcool en larges feuillets, d'odeur d'aniline, de saveur brûlante, fusibles à 45°, bouillant à 205°, à forte tension de vapeur. Elle se dissout dans 285 parties d'eau; l'éther l'enlève à ses solutions aqueuses.

Elle ne se colore pas avec le chlorure de chaux.

L'*orthotoluidine* ou *pseudotoluidine*, qui correspond au toluène nitré *liquide*, est mélangée en faible proportion à la base précédente dans la toluidine commerciale. C'est une huile qui bout à 198°. Ses sels, bien cristallisés, sont plus solubles et moins stables que ceux de la *paratoluidine* qui déplace l'orthotoluidine de ses combinaisons salines.

La *métatoluidine* est liquide. Elle bout à 197°.

### BENZYLAMINE

$$C^6H^5\text{-}CH^2.AzH^2$$

Cette base est isomérique des toluidines. L'amidogène n'y est plus en contact avec le noyau benzénique, mais il est directement lié au carbone de la chaîne latérale grasse, comme le démontrent ses propriétés identiques à celles des amines grasses aussi bien que son mode de synthèse.

On obtient la benzylamine, comme les autres amines acycliques, en faisant agir l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique sur le chlorure correspondant au chlorure de benzyle :

$$C^6H^5-CH^2Cl + AzH^3 = C^6H^5-CH^2\cdot AzH^2,HCl.$$

En même temps il se forme des chlorhydrates de *dibenzyle* et *tribenzylamine* :

$$3(C^6H^5-CH^2Cl) + 3AzH^3 = (C^6H^5-CH^2)^3Az,HCl + 2AzH^4Cl$$

Chlorhydrate de tribenzylamine.

La *benzylamine* $C^6H^5-CH^2\cdot AzH^2$ ou $Az \lt^{H^2}_{CH^2-C^6H^5}$ est un liquide très alcalin, attirant avidement l'acide carbonique de l'air, bouillant à 183°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Traitée par l'acide azoteux la benzylamine donne de l'alcool benzylique $C^6H^5-CH^2.OH$.

### NAPHTYLAMINE ou AMIDONAPHTALINE

$C^{10}H^7(AzH^2)$

Les *naphtylamines* sont au nombre de deux, correspondant aux dérivés de substitution α et β de la naphtaline. (V. p. 421.)

L'*α-naphtylamine* s'obtient industriellement à l'état à peu près pur en chauffant la nitronaphtaline commerciale avec du fer et de l'acide chlorhydrique.

Les deux *naphtylamines α et β* se préparent en réduisant les α- et β-*nitronaptalines* par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique.

L'*α-naphtylamine* est une substance d'odeur fécale, formée d'aiguilles blanches, fusibles à 50°, bouillant à 300°, aisément sublimables. Elle se dissout facilement dans l'alcool, presque point dans l'eau. Ses combinaisons salines sont bien solubles.

Sous l'influence des oxydants, tels que le perchlorure de fer, cette base et ses sels donnent naissance à une belle substance bleue violacée, découverte par Piria, la *naptaméine*.

Tous les sels de naphtylamine-α sont colorés en violet par l'acide nitrique concentré et prennent à l'air un ton rougeâtre ou violacé.

La *β-naphtylamine* forme des lamelles blanches, fusibles à 112°, bouillant à 294°. Le perchlorure de fer, le chlorure de chaux, etc., ne produisent pas les réactions colorées qui caractérisent la base précédente. Ses sels sont peu solubles.

## II. — *Polyamines à fonctions simples.*

### PHÉNYLÈNE-DIAMINES

$C^6H^4=(AzH^2)^2$

Nous dirons quelques mots de ces bases, non que leur importance le comporte, mais parce qu'elles sont le premier exemple que nous

rencontrons, et le plus simple, de diamines aromatiques. Dans ces corps le radical bivalent $(C^6H^4)''$ réunit deux groupes $AzH^2$, ou si l'on veut, le radical amidogène est venu se substituer deux fois à l'hydrogène du noyau benzénique.

La théorie prévoit trois *phénylène-diamines*, ortho, méta et para.

La plus importante est la *métaphénylène-diamine* $C^6H^4(AzH^2)_1(AzH^2)_3$, appelée d'abord *benzidine* ou *semi-benzidam* par Zinin, qui la découvrit en 1844. Elle s'obtient par l'action des réducteurs sur la métadinitrobenzine fusible à 86° ou sur l'amidoazobenzol $C^6H^5$-Az=Az-$C^6H^4(AzH)$.

C'est une base diacide, fortement alcaline, peu soluble dans l'eau, fusible à 63°, bouillant à 287°.

Un nitrite alcalin ajouté à la solution acidulée de l'un de ses sels y fait naître un précipité cristallin brun clair, formé surtout de *triamidoazobenzol* $C^{12}H^{13}Az^5$, substance fort employée en teinture pour obtenir les tons *havane*. On désigne ce corps sous les noms industriels de *brun de Manchester*, *brun Bismarck*, *brun de phénylène*, etc.

L'*orthophénylène-diamine* $C^6H^4{=}(AzH^2)^2_{1.2}$, très soluble dans l'eau bouillante, l'éther, l'alcool, fond à 99° et bout à 252°. Le perchlorure de fer concentré précipite de ses sels acides le chlorhydrate rouge rubis d'une base répondant à la formule $C^{12}H^{10}Az^4$.

La *paraphénylène-diamine* est en lamelles légèrement rosées, fusibles à 140° et bouillant à 267°.

## TRIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE OU PARALEUCANILINE

$CH \equiv (C^6H^4 \cdot AzH^2)^3$

Les *triamidobenzines* $C^6H^3(AzH^2)^3$, et les tétramidonaphtalines $C^{10}H^4(AzH^2)^4$, sont deux exemples des nombreuses triamines et de tétramines que l'on connaît. De ces polyamines nous ne décrirons que la plus intéressante de toutes par ses rapports avec les matières colorantes amidées : le *triamidotriphénylméthane*. Cette base découverte par E. et O. Fischer, dérive du triphénylméthane $CH{\equiv}(C^6H^5)^3$, étudié p. 417, par remplacement de 3H par $3AzH^2$ dans chacun des trois groupes phényliques de cet hydrocarbure. Elle s'obtient par la réduction complète, en présence du zinc en poudre mêlé d'acide acétique, du triphénylméthane trinitré $CH{\equiv}(C^6H^4 \cdot AzO^2)^3$. Dans cette réaction il apparait d'abord un corps rouge intermédiaire, puis il se fait définitivement de la *paraleucaniline*. Cette même base se forme aussi par réduction de la *rosaniline* $C^{20}H^{19}Az^3O$, résultat sur lequel nous reviendrons bientôt.

Le triamidotriphénylméthane est une poudre blanc rosée, fusible vers 100°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, se colorant à l'air.

Sous l'influence des agents oxydants, elle fixe aisément un atome

d'oxygène et se change en un *alcali-carbinol*, la pararosaniline HO-C≡($C^6H^4$-Az$H^2$)$^3$, ou triamidophénylcarbinol, belle matière rose que nous allons bientôt étudier.

---

## QUARANTE-DEUXIÈME LEÇON

AMINES A FONCTIONS MIXTES; AMINES PHÉNOLS; AMINES ALCOOLS; AMINES ACIDES. IMIDES. — NITRILES ET CARBYLAMINES. — ROSANILINES ET MATIÈRES COLORANTES ANALOGUES.

On a vu page 525 comment l'on subdivise les amines à fonctions mixtes. Il en est peu, si l'on en excepte la *rosaniline* et les autres belles matières colorantes analogues, qui présentent pour nous un intérêt réel, théorique ou pratique. Nous nous bornerons donc à signaler en passant quelques-uns des corps de chaque classe.

### (A) AMINES-PHÉNOLS OU AMIDOPHÉNOLS.

---

#### AMIDOPHÉNOLS

$C^6H^4$(OH)-Az$H^2$

Les trois nitrophénols $C^6H^4$(OH)Az$O^2$, traités par les réducteurs, et en particulier chauffés avec un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, subissent la substitution de 2H à 2O dans leur radical Az$O^2$ et donnent ainsi les trois *ortho-*, *méta-* et *para- amidophénols* correspondants. Ce sont des bases salifiables.

L'*ortho-amidophénol* $C^6H^4(OH)_1AzH^2_2$, forme des lamelles fusibles à 170°. Ses chlorhydrate, sulfate, acétate, etc., sont solubles dans l'eau. Son éther méthylique, l'*ortho-anisidine* $C^6H^4$(OC$H^3$)Az$H^2$, est apte à donner des sels.

Le *métamidophénol* $C^6H^4(OH)_1(AzH^2)_3$, donne de la *résorcine* lorsqu'on le traite par l'acide nitreux.

Le *paramidophénol* ou *isoamidophénol* $C^6H^4(OH)_1AzH^2)_4$, dérive du paranitrophénol. On l'obtient aussi en distillant l'acide paramidosalicylique dans un courant d'acide carbonique. Ses sels sont solubles, cristallisables, altérables. Les alcalis y font naître une magnifique couleur bleue. Le paramidophénol fond en se décomposant à 184°. Il se colore en violet à l'air.

### TRIAMIDOPHÉNOL

$C^6H^2(OH)_1(AzH^2)^3_{2.4.6}$

C'est un corps très instable que nous ne citons ici que pour montrer la généralisation des réactions synthétiques et des propriétés fondamentales de tous ces composés. Le triamidophénol provient de la réduction de l'acide picrique par l'étain et l'acide chlorhydrique ou par l'iodure de phosphore. Son chlorhydrate répond à la formule $C^6H^2(OH)(AzH^2)^3 3,HCl$. On ne peut en isoler la base sans qu'elle se colore aussitôt et se détruise au contact de l'air.

### (B) AMINES-ALCOOLS.

Il peut exister diverses sortes d'*amines-alcools*; les formules suivantes en rendent suffisamment compte :

| | |
|---|---|
| $C^6H^4 < \begin{matrix} AzH^2 \\ CH^2 \cdot CH^2OH \end{matrix}$ | *Amine-alcool primaire.* (Alcool éthylphénylamique primaire.) |
| $C^6H^4 < \begin{matrix} AzH^2 \\ CH(OH)\text{-}CH^3 \end{matrix}$ | *Amine-alcool secondaire.* (Alcool éthylphénylamique secondaire.) |
| $C^6H^5\text{-}C(OH) < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ | *Amine-alcool tertiaire.* (Diméthylphénylcarbinol.) |

De tous ces alcools ceux-là présentent surtout de l'intérêt qui conduisent aux dérivés colorants de l'aniline et des bases homologues ou analogues : *rosanilines, mauvéines, violets, bleus, verts, d'aniline*, etc. A cause de leur importance, nous renvoyons leur étude à la fin de cette leçon.

### (C) AMINES-ACIDES, OU ACIDES AMIDÉS, ET AMINES-ACIDES-PHÉNOLS.

**Acides-amidés.** — Ces corps s'obtiennent, en général, en nitrant les acides aromatiques, puis réduisant les corps nitrés ainsi formés. Par cette voie s'obtiennent les trois *acides-nitro-*, puis *amidobenzoïques* :

| $C^6H^5\text{-}CO^2H$ | ; | $C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ | ; | $C^6H^4(AzH^2)CO^2H$ |
|---|---|---|---|---|
| Acide benzoïque. | | 3 acides nitrobenzoïques. | | 3 acides amidobenzoïques. |

Généralement ces corps s'unissent à la fois aux bases et aux acides. Chauffés avec de la chaux, ils perdent $CO^2$ et donnent les amines correspondantes.

On peut obtenir aussi des acides amidés dans les chaînes latérales, tel est le *phénylglycocolle* $C^6H^5\text{-}CH < \begin{matrix} AzH^2 \\ CO^2H \end{matrix}$.

**Acides-phénols amidés.** Parmi les *amines-acides phénoliques* citons seulement, comme type, les acides amido-salicyliques $C^6H^3(OH)(AzH^2)CO^2H$, qui résultent de la réduction des acides nitrosalicyliques.

### (D) AMINES-AMIDES.

On les obtient généralement en traitant les amines aromatiques par les chlorures de radicaux acides ou par les acides anhydres. Beaucoup dérivent aussi de la déshydratation par la chaleur des sels d'amines à acides organiques.

Nous donnerons comme exemple de ces *amines-amides* l'*acétanilide* ou *phénylacétamide*, découverte par Gerhardt. On l'obtient aisément en chauffant l'aniline avec l'acide acétique concentré, et faisant recristalliser la partie qui distille.

L'*acétanilide* $AzH(C^6H^5)(C^2H^3O)$, soluble à froid, fusible à 112°, bout à 295°. Ce qui la rend particulièrement intéressante c'est qu'à la dose de $0^{gr},30$ à 1 gramme par jour, elle produit chez les fiévreux un abaissement de température, dépassant quelquefois 2 ou 3 degrés. De là ce nom vulgaire d'*antifébrine* [1]. Son action dure généralement vingt-quatre heures. Elle agit sur le cœur, augmente la pression intravasculaire, et la vasoconstriction périphérique, produit de l'analgésie et de l'anesthésie, mais est toxique au delà de $1^{gr},5$. A doses élevées et toxiques elle agit sur l'oxyhémoglobine et la change en méthémoglobine.

### (E) IMIDES.

Ces corps dérivent, ainsi qu'on l'a dit (p. 370) de la soustraction de deux molécules d'eau au sel ammoniacal acide d'un acide bibasique. Ainsi l'on a :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO\cdot O\cdot AzH^4 \\ \diagdown CO\cdot OH \end{matrix} = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} AzH + 2H^2O$$

Phtalate acide d'ammonium. — Phtalimide.

On peut aussi se représenter ces corps comme dérivant d'une molécule $AzH^3$ dans laquelle 2H ont été remplacés par un radical d'acide bibasique.

La phtalimide $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} AzH$ fusible à 238°, presque insoluble dans l'eau froide, se retransforme en s'hydratant en phtalate acide d'ammoniaque. Elle se dissout dans les alcalis et en est précipitée par les acides.

[1] Cette manie d'appliquer aux substances chimiques médicinales des noms arbitraires est fort dangereuse. Outre l'inconvénient d'une synonymie encombrante, elle a pour résultat de n'assurer au médecin aucune garantie d'identité relativement à la substance qu'il emploie, le même nom pouvant être donné à des substances différentes, et l'industriel étant libre de vendre sous un nom de fantaisie un produit que ce nom ne définit pas.

Il ne faudrait pas classer avec les *imides* ces corps contenant deux AzH qu'on obtient en particulier lorsqu'on oxyde les diamides phénoliques généralement peu stables :

$$C^{10}H^5(OH)(AzH^2)(AzH^2) + O = C^{10}H^5(OH)\left\langle\begin{matrix}AzH\\ |\\ AzH\end{matrix}\right. + H^2O$$

Diamido-oxynaphtaline.

Ces corps peuvent s'unir de nouveau à 2 atomes d'hydrogène à l'état naissant et reproduire l'amide primitive. Lorsqu'on les traite 120° par un acide étendu, ces prétendus imides se transforment en quinones :

$$C^{10}H^5(OH) = (AzH-AzH)'' + HCl + 2H^2O = 2AzH^4Cl + C^{10}H^5(OH)(O^2)''$$

Oxynaphtoquinone.

## (F) NITRILES ET CARBYLAMINES.

Nous avons donné (p. 361) la définition des nitriles, leurs propriétés générales ainsi que les méthodes qui permettent de les préparer. Ces considérations et ces méthodes s'appliquent aux nitriles aromatiques.

On sait que les *nitriles* proprement dits sont des anhydrides d'amides et qu'ils diffèrent des sels ammoniacaux par autant de fois $2H^2O$ que leur molécule contient d'atomes d'azote. On a par exemple :

$$C^6H^5-C\equiv Az = C^6H^5-CO-OAzH^4 - 2H^2O$$

Benzonitrile. Benzoate d'ammoniaque.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\equiv Az\\ C\equiv Az\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO-OAzH^4\\ CO-OAzH^4\end{matrix}\right. - 4H^2O$$

Nitrile phtalique. Phtalate d'ammoniaque.

Ces nitriles s'obtiennent : 1° en déshydratant par la chaleur ou les corps avides d'eau les sels ammoniacaux correspondants ;

2° En faisant agir le cyanure de potassium sur les acides sulfonés dérivant des hydrocarbures aromatiques :

$$C^6H^5-SO^3H + KCAz = SO^3KH + C^6H^5-C\equiv Az$$

Acide benzinosulfonique. Benzonitrile.

3° En chauffant le chlorure de cyanogène avec les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium.

Les *carbylamines*, qu'on appelle à tort quelquefois *isocyanures*, car ce ne sont point des cyanures, mais de vrais radicaux bivalents, s'obtiennent par l'action du cyanure d'argent sur les hydrocarbures iodés (*A. Gautier*) ou par l'action simultanée du chloroforme et de la potasse sur les amines aromatiques (*W. Hofmann*). On a :

$$C^6H^5-AzH^2 + CHCl^3 + 3KHO = C^6H^5-Az=\ddot{C} + 3H^2O + 3KCl.$$

Phénylamine. Phénylcarbylamine.

Sous l'influence de l'eau acidulée ces carbylamines se dédoublent en amines et acide formique :

$$C^6H^5\text{-}Az{=}\overset{''}{C} + 2H^2O = C^6H^5\cdot AzH^2 + CH^2O^2,$$

réaction qui démontre qu'elles contiennent un atome de carbone particulier, non soudé aux autres atomes semblables, et *non saturé* car ces corps s'unissent directement à $Br^2$ ou à O, soit à froid, soit vers 200°.

Le *benzonitrile* $C^6H^5\text{-}C{\equiv}Az$ que nous décrirons seul ici, fut découvert par Fehling en 1844, en distillant le benzoate d'ammoniaque. Il s'obtient aussi par les procédés généraux ci-dessus indiqués.

C'est un liquide incolore, fort réfringent, d'une odeur d'amande amère. Il n'est pas soluble dans l'eau, mais il l'est dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 191° et fond à 17°.

Bouilli avec de l'eau acidulée ou alcalinisée, il donne en s'hydratant de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque.

L'acide sulfurique le transforme en phénylcyamélide $(C^6H^5\text{-}CAz)^2$.

Il s'unit directement à l'acide chlorhydrique. L'hydrogène naissant le transforme en benzylamine $C^6H^5\text{-}CH^2.AzH^2$. Il est isomère de la *phénylcarbylamine* $C^6H^5\text{-}Az{=}C$.

## (G) MATIÈRES COLORANTES AMIDÉES DÉRIVÉES DE LA HOUILLE.

On connaît aujourd'hui un grand nombre de matières colorantes fort belles et fort nombreuses qui dérivent des hydrocarbures du goudron de houille. La première connue, la *mauvéine*, fut observée par Runge en oxydant l'aniline par le chlorure de chaux. Perkin essaya de la préparer industriellement en 1856, mais cette fabrication et celle des substances analogues, ne prit une réelle importance que lorsqu'en 1859, après la découverte de la préparation industrielle de l'aniline par A. Bechamp, Verguin de Lyon eut obtenu par hasard la *fuchsine* en chauffant un mélange d'aniline et de perchlorure d'étain. A partir de cette époque jusques à nos jours, il a été fait à ce sujet des recherches et des découvertes innombrables ; la grande industrie de la fabrication des matières colorantes dérivées de la houille a pris une si large extension qu'on peut dire que l'emploi de ces substances a presque fait disparaître en Europe les anciennes pratiques de la teinture telles que les décrivaient encore il y a 30 ans Dumas et Persoz. Nos connaissances sur la composition, la constitution et les propriétés de ces corps complexes sont surtout dues aux travaux de W. Hofmann, Graebe, E. et O. Fischer.

**Théorie.** — On sait aujourd'hui, grâce surtout aux recherches des deux frères Fischer, que toutes les matières colorantes amidées analogues à la rosaniline et produites dans les mêmes conditions qu'elle, dérivent d'un hydrocarbure commun le *triphénylméthane* $CH \equiv (C^6H^5)^3$.

Ainsi qu'on l'a vu pages 418 et 454, ce triphénylméthane peut être transformé par nitration suivie de réduction au moyen de l'hydrogène naissant, en *triamido-triphénylméthane* $CH \equiv (C^6H^4.AzH^2)^3$, lequel par oxydation directe donne le triamido-carbinol $(OH)-C \equiv (C^6H^4.AzH^2)^3$ ou *pararosaniline*, l'une des bases de ces beaux sels qui sont les matières colorantes rouges, violettes, bleues, etc., dérivées de la houille si répandues aujourd'hui. Les autres bases analogues à la pararosaniline sont toutes, comme celle-ci, des carbinols du triphénylméthane ou des homologues qui en dérivent par substitution des radicaux $CH^3$, $C^2H^5$, etc., dans l'un des trois phényles de cet hydrocarbure. Ainsi l'on a :

$$(HO)-C \begin{cases} C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \end{cases} \quad \text{ou} \quad C^{19}H^{19}Az^3O$$

Pararosaniline.

$$(HO)-C \begin{cases} C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^3(CH^3)-AzH^2 \end{cases} \quad \text{ou} \quad C^{20}H^{21}Az^3O$$

Rosaniline.

$$(HO)-C \begin{cases} C^6H^3(CH^3)-AzH^2 \\ C^6H^3(CH^3)-AzH^2 \\ C^6H^3(CH^3)-AzH^2 \end{cases} \quad \text{ou} \quad C^{22}H^{25}Az^3O$$

Violet à l'iode ou triméthylrosaniline.

$$(HO)-C \begin{cases} C^6H^4-Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4-Az(CH^3)^2 \\ C^6H^5 \end{cases} \quad \text{ou} \quad C^{23}H^{26}Az^2O$$

Vert malachite.

etc... etc...

Des rosanilines dérivées du triphénylméthane, il faut rapprocher l'*aurine* que l'on peut obtenir au moyen de la pararosaniline, en faisant d'abord agir sur celle-ci le nitrite de sodium, puis soumettant à l'ébullition la solution du dérivé ainsi formé : il se fait un composé intermédiaire, le *trioxytriphénylcarbinol* $(OH)-C \begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{cases}$, et ce corps par sa déshydratation produit l'*aurine* : $C \begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4.O \end{cases}$ (le C et le groupe $C^6H^4.O$ étant réunis par un trait). (V. p. 454.)

**Préparation des amines colorantes.** — Dans quelques cas, comme dans celui de la pararosaniline, l'on sait partir de l'hydrocarbure d'où dérive la substance colorante et le transformer, comme il a été dit plus haut, par nitration, amidation et oxydation successives dans la matière à préparer. Mais ce sont généralement là des procédés purement théoriques, destinés à éclairer la constitution de ces corps bien plutôt qu'à les produire. Dans la pratique, c'est le plus souvent en oxydant directement des mélanges d'aniline et de toluidine, ou des bases analogues, qu'on obtient ces nombreuses et belles matières.

On soumet les amines aromatiques brutes, en général mélangées entre elles, à une réaction à la fois oxydante et polymérisante (action de $SnCl^4$, de $Az^2O^5$, des nitrates, de l'acide nitrique, etc.). Sous cette influence, et grâce à la chaleur, les matières colorantes se produisent. On les modifie soit en faisant agir sur elles un excès de ces mêmes bases, soit en substituant dans les matières colorantes déjà formées des radicaux éthyliques ou méthyliques au moyen des iodures, chlorures et nitrates alcooliques, soit en transformant les corps colorés connus en dérivés sulfoconjugués ou azoïques, soit en faisant agir sur ces corps le gaz phesgène $COCl^2$, etc. Nous allons donner quelques exemples de ces réactions et décrire parmi ces belles substances les plus connues et les plus importantes.

## ROSANILINE

$C^{20}H^{21}Az^3O$

Après la découverte de la *fuchsine* par Verguin, M. W. Hofmann démontra que cette belle matière colorante rouge qu'on obtient en oxydant l'aniline commerciale par le chlorure stannique était le chlorhydrate d'une base triamidée incolore, la *rosaniline* qu'on représente aujourd'hui par la formule de constitution

$$OH{-}C\begin{cases} C^6H^4{-}AzH^2 \\ C^6H^4{-}AzH^2 \\ C^6H^3(CH^3){-}AzH^2. \end{cases}$$




Fig. 116. — Appareil pour la préparation de la fuchsine.

On prépare généralement la *fuchsine* en oxydant 100 parties d'aniline commerciale bouillant de 180 à 205° (mélange d'aniline et de paratoluidine avec un peu d'orthotoluidine), par 200 p. d'hydrate d'acide arsénique à 60° Bé. L'opération se fait dans des appareils clos en forte tôle (fig. 116),

la température ne doit pas dépasser 160 à 180°. On agite avec des malaxeurs mécaniques en recueillant l'aniline qui distille et jusqu'à ce que la matière ait pris l'aspect métallique. On casse alors et lévige la masse : les acides arsénieux et arséniques se dissolvent en grande partie, on les précipite de leurs solutions par un lait de chaux. Quant au résidu resté insoluble, et qui est constitué surtout par de l'arséniate de rosaniline impur, on le fait bouillir avec une solution chlorhydrique de sel marin ; il se fait de l'arséniate de soude qui reste en dissolution, tandis que le chlorhydrate de rosaniline ou *fuchsine*, insoluble dans l'eau salée, cristallise par le refroidissement.

On peut obtenir aussi la rosaniline et ses congénères en oxydant l'aniline par de la nitrobenzine en présence du fer métallique et de l'acide chlorhydrique (*Coupier*).

En ajoutant au chlorhydrate de rosaniline dissous à chaud une suffisante quantité de soude caustique la base de ce sel se précipite et cristallise à froid.

**Propriétés.** — La rosaniline est une substance incolore ; elle répond à la formule $C^{20}H^{21}Az^{3}O$. Elle est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther, un peu soluble dans l'alcool. La chaleur la détruit vers 130° en en dégageant de l'aniline. Les réducteurs la décolorent en la transformant en leucaniline :

$$\underset{\text{Rosaniline.}}{HO-C \equiv (C^6H^4 \cdot AzH^2)^2(C^6H^3 \cdot CH^3-AzH^2)} + H^2 = H^2O + \underset{\text{Leucaniline.}}{HC \begin{matrix} \nearrow (C^6H^4AzH^2)^2 \\ \searrow C^6H^3(CH^3)AzH^2 \end{matrix}}$$

La leucaniline forme une base dont les sels sont incolores, mais se colorent en rose à l'air en s'oxydant et reproduisant les sels de rosaniline.

La rosaniline est une triamine. Elle donne trois séries de sels. Les sels monoacides sont bien cristallisés, d'un éclat vert métallique leurs dissolutions sont d'une belle couleur rouge cramoisie. Les sels triacides sont jaunes et non colorants.

*Le chlorhydrate de rosaniline* constitue la *fuchsine* du commerce. Il répond à la formule $C^{20}H^{19}Az^{3},HCl$. Le sel triacide $C^{20}H^{19}Az^{3}.3HCl$ cristallise facilement mais se dissocie par l'eau.

On peut représenter ces deux sels par les formules :

$$\underset{\text{Monochlorhydrate.}}{C \begin{matrix} \nearrow C^6H^4-AzH,HCl \\ - C^6H^4-AzH^2 \\ \searrow C^6H^4-AzH^2 \end{matrix}} \quad \text{et} \quad \underset{\text{Trichlorhydrate.}}{C \begin{matrix} \nearrow C^6H^4-AzH\ ,HCl \\ - C^6H^4-AzH^2,HCl \\ \searrow C^6H^4-AzH^2,HCl \end{matrix}}$$

*Le nitrate de rosaniline* sert en teinture sous le nom d'*azaléine*. Tous les sels monoacides de rosaniline teignent directement la laine et la soie.

## PARAROSANILINE

$C^{19}H^{19}Az^3O$

La pararosaniline est l'homologue inférieur de la substance précédente. Théoriquement, et en réalité, on peut l'obtenir par l'oxydation de l'amido-phénylméthane ou paraleucaniline $CH \equiv (C^6H^4-AzH^2)^3$. En fait on la produit en grand en traitant par l'acide arsénique un mélange approprié d'aniline et de paratoluidine (*Rosenstiehl*). On peut transformer le pararosaniline en triphénylméthane $CH \equiv (C^6H^5)^3$ par une série de réactions déjà indiquées page 454.

Les sels de pararosaniline sont d'un beau rouge comme ceux de rosaniline. Son monochlorydrate est un peu moins soluble dans l'eau.

Les formules suivantes indiquent la constitution de la paraleucaniline, de la pararosaniline, de son chlorhydrate et de l'aurine qui lui correspond.

$$HC \begin{array}{l} \diagup C^6H^4-AzH^2 \\ - C^6H^4-AzH^2 \\ \diagdown C^6H^4-AzH^2 \end{array} \; ; \; HO-C \begin{array}{l} \diagup C^6H^4-AzH^2 \\ - C^6H^4-AzH^2 \\ \diagdown C^6H^4-AzH^2 \end{array} \; ; \; C \begin{array}{l} \diagup C^6H^4-AzH, HCl \\ - C^6H^4-AzH^2 \\ \diagdown C^6H^4-AzH^2 \end{array} \; ; \; C \begin{array}{l} \diagup C^6H^4-O \\ - C^6H^4-OH \\ \diagdown C^6H^4-OH \end{array}$$

Paraleucaniline. — Pararosaniline. — Parafuchsine. — Aurine.

## DÉRIVÉS COLORANTS DES ROSANILINES

Les matières colorantes qui dérivent des rosanilines sont fort nombreuses; nous en citerons quelques-unes en les classant ici d'après leurs couleurs :

Les *violets Hofmann* ou *violets au méthyle* sont des rosanilines méthylées ou éthylées obtenues en chauffant les rosanilines avec des iodures ou des chlorures de méthyle ou d'éthyle dissous dans l'alcool méthylique ou dans l'alcool ordinaire. Les plus beaux violets sont des rosanilines triméthylées ou triéthylées. A mesure qu'augmente dans ces molécules le nombre de radicaux gras substitués le ton devient de plus en plus bleu.

Le *violet impérial* de MM. Girard et de Laire est un mélange de rosanilines mono- et diphénylées. On les obtient en chauffant longtemps la fuschine à 160° avec un excès d'aniline.

Le *bleu de Lyon* ou *de Paris* des auteurs que nous venons de nommer, se prépare dans la même réaction, mais en poussant plus loin la phénylation de la rosaniline; il est insoluble dans l'eau.

Les *verts lumières*, c'est-à-dire ceux qui gardent leur couleur d'un beau ton vert à la lumière artificielle, sont de compositions variables. Les uns (*Vert de méthyl- et d'éthyl-rosaniline*) s'obtiennent en poussant jusqu'au bout les substitutions de l'éthyle ou du méthyle dans la rosa-

niline. Ces substitutions après avoir donné du violet et du bleu arrivent définitivement au vert. L'un de ces pigments *vert lumière* obtenu en chauffant l'acétate de rosalinine avec l'éther méthylchlorhydrique, se combine au chlorure de zinc et donne un vert très brillant répondant à la formule $C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3$, $CH^3Cl,ZnCl^2$.

Un tout autre *vert lumière* dit *vert à l'aldéhyde* se prépare en traitant par l'aldéhyde vinique, en présence d'un acide minéral, une solution alcoolique de fuchsine. Lorsque la liqueur est devenue bleue, on la verse dans une solution étendue d'hyposulfite de soude qui fait apparaître le vert.

On a donné p. 540 la formule du *vert malachite*.

La *chrysaniline* $C^{19}H^{15}Az^3$, est une base puissante qui diffère de la rosaniline par $H^2$ en moins. Ses sels sont d'un jaune très beau. Elle se produit en même temps que la rosaniline.

La *chrysotoluidine* s'obtient lorsqu'on chauffe la paratoluidine avec de l'acide arsénique. Ses sels sontjaunes. Traitée par les iodures alcooliques elles donne de belles nuances *aurore*. Le chrysotoluidine répond à la formule $C^{21}H^{23}Az^3O$ ou

$$(OH)C \begin{cases} C^6H^4\text{-}AzH^2 \\ C^6H^3\cdot CH^3\text{-}AzH^2 \\ C^6H^3\cdot CH^3\text{-}AzH^2 \end{cases}$$

Elle dérive donc du phénylditolylméthane.

Le *brun d'aniline*, soluble dans l'eau, prend naissance lorsqu'on chauffe à 240° du chlorhydrate d'aniline mêlé de rosaniline.

Le *noir d'aniline*, noir très solide que l'on produit généralement au sein des tissus de coton à teindre, s'obtient en oxydant l'aniline par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ou chlorhydrique.

Nous ferons connaître dans la prochaine leçon d'autres belles matières colorantes qui appartiennent à la famille des corps dits *azoïques*.

---

# QUARANTE-TROISIÈME LEÇON

CORPS AROMATIQUES NITROSÉS. — HYDRAZINES. — COMPOSÉS AZOÏQUES ET DIAZOÏQUES.

---

## (A) CORPS AROMATIQUES NITROSÉS

On a donné le nom de corps nitrosés aux composés dans lesquels le groupe -Az=O ou *nitrosyle* de l'acide nitreux, OH-Az=O, jouant le

rôle de radical monovalent, s'est substitué à l'un des atomes H ou Cl d'une molécule organique aromatiques ou non, de telle façon toutefois que la soudure se fasse par l'azote de ce radical au carbone ou à l'azote du corps substitué.

Dans la série aromatique les corps nitrosés résultent de la réaction du chlorure d'azotyle AzOCl ou de l'acide azoteux sur les composés les plus divers. Ils réagissent comme dans l'un des cas suivants :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Chlorure de nitrosyle.}}{AzOCl} = \underset{\text{Nitrosobenzine.}}{C^6H^5(AzO)'} + HCl.$$

ou :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5(OH)} + \underset{\text{A. azoteux.}}{AzO{\cdot}OH} = \underset{\text{Nitrosophénol.}}{C^6H^4(AzO)'(OH)} + H^2O.$$

Lorsqu'on fait agir l'acide nitreux sur une amine primaire, on obtient tantôt les phénols, tantôt les nitrosophénols, suivant la température et suivant la substance traitée. Ainsi avec l'aniline on aurait vers 50 à 60° :

$$C^6H^5{-}AzH^2 + AzO{\cdot}OH = C^6H^5{\cdot}OH + Az^2 + H^2O.$$

Mais si les amines sont secondaires ou tertiaires, on obtient généralement des composés nitrosés. Exemples :

$$\underset{\text{Phénylméthylamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\H\end{matrix}\right.} + AzO^2H = \underset{\text{Phénylméthylnitrosamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\Az{=}O\end{matrix}\right.} + H^2O$$

ou

$$\underset{\text{Diméthylphénylamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.} + AzO^2H = \underset{\text{Nitrosophényldiméthylamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^6H^4(AzO)'\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.} + H^2O$$

On voit par ces deux exemples les divers modes suivant lesquels le radical (AzO) peut se substituer dans les ammoniaques aromatiques.

L'hydrogène naissant est généralement apte à remplacer (AzO)' dans les corps nitrosés :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\AzO\end{matrix}\right. + 6H = Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\H\end{matrix}\right. + H^2O + AzH^3.$$

De cette réaction peuvent résulter aussi les hydrazines que nous allons étudier.

## (B). HYDRAZINES

Les hydrazines, découvertes par E. Fischer, doivent être rapprochées des corps nitrosés, dont elles ont la constitution à cela près que (AzH²)'

remplace dans ces hydrazines le $(AzO)'$ des corps nitrosés. Elles répondent donc au type diamidogène $H^2Az-AzH^2$. Les formules des deux hydrazines

*hydrazobenzol* $\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}>Az-Az<\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}$ et *phénylhydrazine* $\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}>Az-AzH^2$

suffisent pour bien indiquer cette constitution.

Comme les corps nitrosés, les hydrazines s'obtiennent, aussi bien dans la série grasse que dans l'aromatique, par la réduction des corps nitrosés précédents. Ainsi :

$$Az\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5\\Az=O\end{cases} + H^4 = H^2O + Az\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5\\AzH^2\end{cases}$$

Nitrosodiphénylamine. Diphénylhydrazine.

On obtient avec les nitrosamines secondaires des hydrazines à deux radicaux positifs attachés au même atome d'azote.

On peut recourir aussi pour produire les hydrazines à l'hydrogénation des corps azoïques que nous allons bientôt faire connaître :

$$C^6H^5-Az=Az-C^6H^5 + H^2 = \begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}>Az-Az<\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}$$

Hydrazobenzol. Diphénylhydrazine symétrique.

De cette seconde réaction naissent des isomères des corps précédents, isomères où les radicaux hydrocarbonés sont attachés à deux Az différents.

Quant aux hydrazines à un seul radical hydrocarboné, elles dérivent de la réduction par l'hydrogène naissant (ou par l'acide sulfureux) des composés diazoamidés dont il sera question plus loin. Ainsi :

$$C^6H^5-Az=Az-(AzH\cdot C^6H^5) + H^2 = \begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}>Az-Az<\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + AzH^2\cdot C^6H^5$$

Amidodiazobenzol. Phénylhydrazine.

On voit que la constitution que nous attribuons d'après leur synthèse aux hydrazines en fait de véritables ammoniaques composées dans lesquelles le groupe $(AzH^2)'$ ou $(AzR'H)'$ remplace H. Elles jouissent, en effet, des propriétés fondamentales des amines : L'expérience montre que

1° Elles s'unissent aux acides ; mais répondant au type d'une ammoniaque $AzH^3$ où 1 atome H a été remplacé par l'amidogène, une seule molécule HCl, HBr ou $AzO^3H$ est apte à s'unir à une hydrazine à deux atomes d'azote. Ainsi nous aurons pour la phénylhydrazine

le *chlorydrate neutre de phénylhydrazine*, $C^6H^5AzH-AzH^2,HCl$.

le *sulfate neutre de diphénylhydrazine* $[(C^6H^5)^2Az^2H^2]^2SO^4H^2$.

2° Comme les amines, les hydrazines s'unissent avec les aldéydes.

3° Elles permettent le remplacement d'un atome d'hydrogène de leur restes ammoniacaux par des radicaux d'acides et donnent ainsi de véritables amides. Elles fournissent de même lorsqu'on les traite par AzOCl ou $AzO^2H$ des nitrosohydrazines.

4° Comme les nitrosamines, auxquelles elles répondent, elles sont facilement oxydables et réductrices;

5° Elles donnent avec $CO^2$ et $CS^2$ des acides carbasiques et sulfocarbasiques tels que $CS \langle {AzH-AzH \cdot C^6H^5 \atop SH}$.

La *phénylhydrazine* $C^6H^5.AzH=AzH^2$ est un corps incolore, liquide, d'une odeur aromatique faible de densité 1,097; elle bout à 241° en se décomposant un peu. Elle est peu soluble dans l'eau et l'alcool. Elle réduit à froid le réactif cupropotassique. En s'oxydant elle donne le diazobenzol.

## (C) COMPOSÉS AZOÏQUES ET DIAZOÏQUES

Il existe un certain nombre de composés aromatiques que leurs réactions, comme leurs modes de synthèse, nous amènent à considérer, les uns comme résultant de l'union par une double liaison directe entre leurs deux atomes d'azote de deux radicaux bivalents d'amines aromatiques à fonction simple ou mixte, tels que seraient les restes $=Az-C^6H^5$ ou $=Az-C^6H^4(OH)'$; les autres comme les produits de l'union par cette même double liaison entre leurs atomes d'azote, de l'un de ces restes bivalents d'amides, dont on vient de parler, au radical $=Az(OH)$ dérivé de l'acide nitreux $O=Az-(OH)$. Suivant qu'ils ont la première ou la seconde de ces deux constitutions les corps ainsi construits appartiennent à l'une des deux familles très naturelles auxquelles on a donné le nom de *combinaisons azoïques*, ou *combinaisons diazoïques*. Le tableau suivant qui donne la constitution et le nom de quelques-uns des corps de ces deux familles indique bien la structure qu'il convient d'attribuer à ces composés :

| **Composés azoïques.** (Deux restes d'amines simples ou mixtes unis par l'azote.) | | **Composés diazoïques.** (Un reste bivalent d'amine uni par l'azote au reste $=Az(OH)$ ou à ses dérivés directs.) | |
|---|---|---|---|
| $Az-C^6H^5$ ‖ $Az-C^6H^5$ | *Azobenzol.* | $Az-C^6H^5$ ‖ $Az(OH)$ | *Hydrate de diazobenzol.* |
| $Az-C^6H^4 \cdot OH$ ‖ $Az-C^6H^4 \cdot OH$ | *Azodiphénol.* | $Az-C^6H^5$ ‖ $Az-Cl$ | *Chlorure de diazobenzol.* |
| $Az-C^6H^4 \cdot CO^2H$ ‖ $Az-C^6H^4 \cdot CO^2H$ | *Acide azobenzoïque.* | $Az-C^6H^5$ ‖ $Az-O \cdot AzO^2$ | *Nitrate de diazobenzol.* |
| $Az-C^6H^4 \cdot Cl$ ‖ $Az-C^6H^4 \cdot CO^2H$ | *Acide chlorobenzol azobenzoïque.* | $Az-C^6H^5$ ‖ $Az-Az \langle {H \atop H}$ | *Amidodiazobenzol.* |
| $Az-C^6H^5$ ‖ $Az-C^6H^3(OH)^2$ | *Azobenzoldiphénol.* | $Az-C^6H^4 \cdot OH$ ‖ $Az-OH$ | *Hydrate de diazophénol.* |
| $Az-C^6H^5$ ‖ $Az-C^6H^4(AzH^2)$ | *Amido-azobenzol.* | $Az-C^6H^4$ ‖ $Az-AzH$ (with a bond from $C^6H^4$ to $AzH$) | *Diazoimidophénylène.* |
| | etc. | | etc. |

Les composés azoïques et diazoïques sont fort nombreux et leurs applications très importantes. Nous allons donner les propriétés générales et le mode de synthèse des corps de chacune de ces deux familles.

## (A) — *Composés azoïques.*

La constitution de ces corps résulte avant tout de leur mode de synthèse.

**Modes de formation.** — 1° Le mode de formation le plus intéressant, qui suffirait seul à établir leur constitution, consiste dans leur synthèse par réaction des composés nitrosés sur les bases aromatiques. L'on a :

$$\underset{\text{Nitrosobenzol.}}{C^6H^5-Az=}\boxed{O + H^2}\underset{\text{Aniline.}}{Az-C^6H^5} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Azobenzol.}}{C^6H^5-Az=Az-C^6H^5}$$

2° L'oxydation des monamides tout particulièrement par le permanganate de potassium, donne naissance aux mêmes composés :

$$\underset{\text{Phénylamine.}}{C^6H^5-Az=}\boxed{H^2 + H^2}\underset{\text{Phénylamine.}}{=Az-C^6H^5} + O^2 = 2H^2O + \underset{\text{Azobenzol.}}{C^6H^5-Az=Az-C^6H^5}$$

ou

$$\underset{\text{Amidochlorophénol.}}{Cl(OH)C^6H^3Az}\boxed{H^2 + H^2}\underset{\text{Amidochlo.ophénol.}}{AzC^6H^3(OH)Cl} + O^2 = 2H^2O + \underset{\text{Azophénol bichloré.}}{(Cl)(OH)C^6H^3Az=AzC^6H^3(OH)(Cl)}$$

3° De même, la réduction des composés nitrés ou nitrosés au moyen de l'alcool potassé (réaction qui représente de l'hydrogène naissant) du zinc en présence des alcalis, du sodium et de l'eau, du fer et de l'acide acétique, etc., donnent naissance aux corps diazoïques :

$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5-Az=(O^2)''} + \underset{\text{Nitrobenzine.}}{(O^2)''=Az-C^6H^5} + 8H = \underset{\text{Azobenzol.}}{C^6H^5-Az=Az-C^6H^5} + 4H^2O$$

**Propriétés.** — Les composés azoïques sont des corps relativement stables, quelquefois distillables sans altération, généralement cristallisés, de couleur jaune ou rouge, peu soluble dans l'eau. On peut les chlorer, nitrer, sulfoner directement dans leurs noyaux aromatiques. Mais ce qui prime toutes leurs propriétés, c'est que l'une des doubles liaisons réciproques de leurs deux atomes d'azote pouvant aisément se délier, il est toujours facile d'ajouter à ces corps 2 atomes d'hydrogène, 1 atome d'oxygène, 2 atomes de brome et d'obtenir ainsi les dérivés hydroazoïques, oxyazoïques, bibromazoïques correspondants, tels que ceux que nous indiquons ici :

$$\underset{\text{Azobenzol.}}{\begin{matrix}Az-C^6H^5\\ \Vert\\ Az-C^6H^5\end{matrix}} \; ; \; \underset{\text{Hydrazobenzol.}}{\begin{matrix}H-Az-C^6H^5\\ |\\ H-Az-C^6H^5\end{matrix}} \; ; \; \underset{\text{Azoxybenzol.}}{O\begin{matrix}\diagup Az-C^6H^5\\ |\\ \diagdown Az-C^6H^5\end{matrix}} \text{ et } \underset{\text{Bromazobenzol.}}{\begin{matrix}Br-Az-C^6H^5\\ |\\ Br-Az-C^6H^5\end{matrix}}$$

Quant aux fonctions de ces divers composés, elles dépendent de la nature des radicaux unis l'azote. L'azobenzol est indifférent comme l'est la triphénylamine; mais vient-on à substituer à l'hydrogène de l'un des phényles les radicaux $AzO^2$, $SO^3H$, $CO^2H$, etc., la molécule prend par ce côté le rôle acide ; elle devient au contraire phénolique, diamine, etc., si l'on substitue OH ou $AzH^2$ à H dans l'un des phényles, et ainsi des autres.

Les corps oxyazoïques, moins fixes que les azoïques, se décomposent en général par la chaleur en laissant des composés azoïques.

Pour mieux fixer les idées par quelques exemples sur ces composés, nous décrivons ici sommairement *l'azobenzol, l'hydrazobenzol* et *l'azoxybenzol.*

## AZOBENZOL OU AZOBENZIDE

$C^{12}H^{10}Az^2$ ou $C^6H^5\text{-}Az=Az\text{-}C^6H^5$

Ce corps a été découvert en 1834 par Mitscherlich, en faisant réagir la potasse alcoolique, c'est-à-dire l'hydrogène naissant, sur la nitrobenzine :

$$C^6H^5-Az\boxed{O^2 + O^2}Az-C^6H^5 + 8H = C^6H^5-Az=Az-C^6H^5 + 4H^2O.$$

Réciproquement on obtient l'azobenzol en déshydrogénant le chlorhydrate d'aniline par le permanganate de potasse, ou bien l'aniline dissoute dans le chloroforme par le chlorure de chaux :

$$\underbrace{C^6H^5-AzH^2 + H^2Az-C^6H^5}_{\text{2 molécules d'aniline.}} + O^2 = 2H^2O + \underbrace{C^6H^5-Az=Az-C^6H^5}_{\text{Azobenzol.}}$$

L'azobenzol cristallise en prismes rhomboïdaux rouges, fusibles à 68°, bouillant à 293°.

Il fixe directement deux atomes H ou Br, d'où résultent deux dérivés hydraziniques : l'hydrazobenzol et le dibromazobenzol.

Il donne facilement des dérivés nitrés et sulfonés.

Oxydé par l'acide chromique, il se change en axoxybenzol $C^{12}H^{10}Az^2O$.

## HYDRAZOBENZOL

$$C^{12}H^{12}Az^2 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\!\!>Az-Az<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}$$

Ce corps se produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'azobenzol ou l'azoxybenzol en solutions alcooliques ammoniacales : lorsque la liqueur s'est décolorée, on obtient par addition d'eau un précipité cristallin d'hydrazobenzol.

Il cristallise en lames peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 131°.

La chaleur le décompose en azobenzol et aniline.

Les acides minéraux le transforment en un isomère ***basique***, la *benzidine* ou diphénylène-diamine $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}AzH^2 \\ | \\ C^6H^4\text{-}AzH^2 \end{matrix}$

### AZOXYBENZOL

$$C^{12}H^{10}Az^2O \quad \text{ou} \quad C^6H^5\text{-}Az\overset{O}{\diagup\diagdown}Az\text{-}C^6H^5$$

L'*azoxybenzol* ou *azoxybenzide* a été découvert par Zinin en 1859, en réduisant la nitrobenzine par la potasse alcoolique. Il résulte aussi de l'oxydation de l'hydrazobenzol, de l'azobenzol et même de l'aniline en solutions acides.

Il forme des aiguilles brillantes, jaune de soufre, fusibles à 36°, insolubles dans l'eau. Le chlore, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, la potasse, l'ammoniaque ne l'attaquent point. L'hydrogène naissant le transforme en azobenzol et hydrazobenzol.

Des trois corps que l'on vient de décrire, le premier seul est à proprement parler un composé azoïque ; les deux autres sont hydraziniques.

## (B) — *Composés diazoïques.*

On a dit plus haut quelle était leur constitution. Dans cette nouvelle famille, comme dans la précédente, existe le groupement central caractéristique de tous les corps azoïques —Az=Az— ; mais l'un des atomes d'azote est en rapport avec un radical hydrocarboné qui peut lui-même être plus ou moins modifié par substitution, tandis que l'autre est lié à un oxhydrile, à un reste d'acide, à un atome Cl ou Br, quelquefois à un groupe $AzH^2$ ou à un radical analogue.

**Production.** — Les corps diazoïques prennent naissance :

1° Par l'action à froid de l'acide nitreux sur les sels de monamines en solutions acides, sur les amines simples ou mixtes, sur les phénols amidés et les acides amidés, etc. ; en un mot sur tout corps aromatique contenant le groupe amidogène $AzH^2$. Ainsi l'on aura :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de naphtylamine.}}{C^{10}H^7AzH^2\cdot HCl} + \underset{\text{A. azoteux.}}{AzO^2H} = \underset{\text{Chlorure de diazonaphtyle.}}{C^{10}H^7\text{-}Az{=}Az\text{-}Cl} + 2H^2O$$

ou : $$\underset{\text{Amidophénol.}}{C^6H^4(OH)AzH^2} + \underset{\text{A. azoteux.}}{AzO^2H} + HCl = \underset{\text{Chlorure de diazophénol.}}{C^6H^4(OH)\text{-}Az{=}Az\text{-}Cl} + 2H^2O$$

ou : $$\underset{\text{Nitrate d'acide amidobenzoïque.}}{C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\CO^2H\end{cases},AzO^3H} + \underset{\text{A. azoteux.}}{AzO^2H} = \underset{\text{Nitrate d'acide diazobenzoïque.}}{C^6H^4\begin{cases}Az{=}Az\text{-}O(AzO^2)\\CO^2H\end{cases}} + 2H^2O$$

Pour obtenir les corps diazoïques il faut opérer à froid en liqueur acide sur les substances amidées dissoutes dans l'eau ou dans l'alcool. On peut substituer le chlorure de nitrosyle, AzOCl et même l'éther nitreux, à l'acide azoteux.

2° On obtient aussi des composés diazoïques en partant des diamines : Par exemple :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} + AzO^2H = C^6H^4 \begin{cases} Az=Az-OH \\ AzH^2 \end{cases} + H^2O$$

Phénylène-diamine. — Corps intermédiaire.

et

$$C^6H^4 \begin{cases} Az=Az-OH \\ AzH^2 \end{cases} = C^6H^4 \begin{cases} Az=Az \\ AzH \end{cases} + H^2O$$

Hydrate de diazoamidophénylène. — Diazo-imidophénylène.

3° Les acides sulfonés des bases aromatiques soumis aux mêmes réactions se changent en composés diazoïques ou plutôt donnent les anhydrides internes correspondants :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^3H \end{cases} + AzOCl = C^6H^4 \begin{cases} Az=Az \\ SO^3 \end{cases} + H^2O + HCl$$

Acide sulfanilique. — Anhydride diazobenzine-sulfonique.

4° La réaction des amines aromatiques sur les composés diazoïques proprement dits, donne naissance aux composés diazoamidés. Ainsi :

$$C^6H^5-Az=AzCl + 2C^6H^5-AzH^2 = C^6H^5-Az=Az-Az(C^6H^5)H + C^6H^5-AzH^2,HCl$$

Chlorure de diazobenzol. — Aniline. — α-Phénylamidodiazobenzol. — Chlorhydrate d'aniline.

5° On a vu plus haut que l'oxydation des hydrazines, et même des amines, peut donner aussi naissance aux composés diazoïques.

**Propriétés.** — Sauf leur extrême instabilité, les composés diazoïques se conduisent comme le feraient les sels des amines aromatiques avec les modifications qu'impriment à la molécule de ces corps les transformations subies par le radical particulier qui entre dans leur constitution : un composé tel que le chlorure de diazobenzol $C^6H^5$-Az=AzCl est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il s'unit à $PtCl^4$ et à $AuCl^3$ comme le ferait le chlorhydrate d'aniline.

Les sels neutres des composés diazoïques résultent de l'union d'une molécule de la base existant dans ces sels à une molécule d'acide monobasique avec élimination d'une molécule d'eau. Ainsi :

$$C^6H^5-Az=Az\cdot OH + AzO^2\cdot OH = H^2O + C^6H^5-Az=O\cdot AzO^2$$

Hydrate de diazobenzol. — A. nitrique. — Nitrate de diazobenzol.

Comme les sels ordinaires tous ces composés salins sont aptes à subir les doubles décompositions.

Les corps diazoïques sont d'une instabilité extrême et détonent lors-

qu'on les chauffe. Ceux dans lesquels le chlore, le brome, les résidus acides se sont substitués à l'hydrogène sont un peu moins explosifs.

L'on peut remplacer par des métaux l'hydrogène de l'hydrate de diazobenzol et obtenir $C^6H^5-Az=AzOAg$ *oxargent-diazobenzol*.

Tous ces composés sont capables de fixer $H^2$ pour se transformer en hydrazine; ils fixent de même $Br^2$.

A chaud, et au sein de l'eau, les composés diazoïques dégagent de l'azote et donnent un phénol. Exemple :

$$C^6H^5-Az=Az-AzO^3 + H^2O = C^6H^5-OH + Az^2 + AzO^3H$$

Nitrate de diazobenzol. Phénol.

ou bien :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Az=Az\\ |\\ CO\cdot O\end{matrix}\right. + H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CO^2H\end{matrix}\right. + Az^2$$

Anhydride diazobenzoïque. Acide salicylique.

La même transformation se produit en présence des oxacides minéraux, mais le radical de l'acide se substitue alors dans le phénol qui tend à se former; ainsi le nitrate de diazobenzol chauffé avec de l'eau et de l'acide nitrique donne du phénol nitré en dégageant de l'azote.

Si l'on emploie un hydracide concentré, la réaction reste la même en principe, mais le phénol échange son oxhydrile contre le métalloïde de l'hydracide :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Az=Az-SO^4H\\ OH\end{matrix}\right. + HI = Az^2 + SO^4H^2 + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}I\\ OH\end{matrix}\right.$$

Sulfate acide de diazophénol. Iodophénol.

En réagissant sur les phénols, les composés diazoïques salins échangent leur radical électronégatif contre un résidu phénolique et se transforment ainsi en composés azoïques :

$$C^6H^5-Az=Az-AzO^3 + C^6H^4(OH)^2 = AzO^3H + C^6H^5-Az=Az-C^6H^3(OH)^2$$

Azotate de diazobenzol. Résorcine. Acide azotique. Dioxyazobenzol.

De même en agissant sur les amines primaires les composés diazoïques fournissent des composés diazoamidés; ceux-ci se convertissent à leur tour en composés azoïques toutes les fois que dans cette amine la position *para* n'a pas subi de substitution :

$$C^6H^5-Az=AzCl + C^6H^5(AzH^2) = HCl + C^6H^5-Az=Az-AzH\cdot C^6H^5$$

Chlorure de diozobenzol. Aniline. Amidodiazobenzol.

Décrivons rapidement quelques-uns des corps diazoïques.

## DIAZOBENZOL

Syn. : *Hydrate de diabenzol.* $C^6H^5-Az=Az(OH)$

Nous sommes redevables à Peter Griess de nos connaissances générales

sur les corps diazoïques. Les sels de diazobenzol sont les premiers qu'il découvrit et étudia en 1862.

L'*azotate de diazobenzol* $C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}O\text{-}AzO^2$ s'obtient en faisant passer à froid dans une solution très concentrée d'azotate d'aniline un courant d'acide azoteux ; on précipite par de l'alcool l'azotate diazoïque formé.

Ce sel traité par la potasse donne le *diazobenzol potassique :*

$$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}AzO^3 + 2KHO = C^6H^5\text{-}Az{=}AzOK + AzO^3K + H^2O$$

ce diazobenzol potassique traité lui-même par l'acide acétique donne enfin l'*hydrate de diazobenzol*, huile épaisse, jaunâtre, fort instable, qui permet d'obtenir les divers sels correspondants.

L'*azotate* de diazobenzol est fort explosif. Les autres dérivés salins se décomposent à chaud en azote, acide et phénol.

### AUTRES COMPOSÉS DIAZOÏQUES

**Diazonaphtaline.** — *Hydrate de diazonaphtaline :* $C^{10}H^7\text{-}Az{=}Az\text{-}OH$. Son azotate s'obtient comme le précédent avec l'azotate de naphtylamine. Il forme des aiguilles blanches qui détonent par la chaleur, et que l'eau décompose à chaud en azote, acide azotique et naphtol.

**Diazophénol.** — *Hydrate* $C^6H^4(OH)\text{-}Az{=}Az(OH)$. Les trois *amidophénols* dérivés des trois nitrophénols *ortho, méta, para,* traités par l'acide nitreux alcoolique, donnent trois diazophénols. Ils s'unissent à l'acide chlorhydrique et donnent des chloroplatinates.

**Diazoamidobenzol** $C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}Az\left<{C^6H^5 \atop H}\right.$. Ce corps s'obtient facilement en faisant agir l'aniline sur les sels de diazobenzol :

$$\underset{\text{Nitrate de diazobenzol.}}{C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}AzO^3} + \underset{\text{Aniline.}}{2\,AzH^2\text{-}C^6H^5} = \underset{\text{Diazoamidobenzol.}}{C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}Az\left\{{C^6H^5 \atop H}\right.} + \underset{\text{Nitrate d'aniline.}}{Az\left\{{C^6H^5 \atop H^2}\right., AzO^3H}$$

Ou bien l'acide azoteux sur les solutions alcooliques d'aniline. On prend 50 p. d'aniline dissoutes dans 1500 d'eau acidulée de 15 p. $SO^4H^2$; on ajoute 18 p. de nitrite de sodium et on maintient 30 minutes à 30°. On filtre et lave le précipité à l'eau froide. On obtient 95 à 97 % du rendement théorique.

L'acide azoteux transforme le diazoamidobenzol en diazobenzol.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes d'or, insolubles dans l'eau, fusibles à 91°, se solidifiant à 50°, détonant à 200°. Il ne s'unit pas aux acides, mais forme toutefois des chloroplatinates.

L'acide chlorhydrique concentré le détriple en phénol, sel d'aniline et azote. Chauffé à 160° avec du chlorhydrate d'aniline, il donne une matière colorante basique bleue répondant à la formule $C^{18}H^{15}Az^3$.

Abandonné en solution alcaline, le diazoamidobenzol se transforme en son isomère l'amidoazobenzol $C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^4(AzH^2)$.

**Diazoamidotoluols.** — Les diazoamidotoluols sont de tous points analogues au diazoamidobenzol.

L'orthotoluidine traitée par l'acide azoteux donne l'orthodiazoamidotoluol $C^7H^7\text{-}Az{=}Az\text{-}Az{<}^{C^7H^7}_{H}$, qui chauffé à 180° avec du chlorhydrate de toluidine produit une belle substance rouge ponceau, la *safranine* $C^{21}H^{20}Az^4$, dont les sels sont utilisés en teinture.

### MATIÈRES COLORANTES USUELLES DÉRIVÉES DES COMPOSÉS DIAZOÏQUES

On se sert aujourd'hui, soit en teinture, soit pour les besoins du laboratoire, d'un certain nombre des colorants dérivés des corps azoïques. Ces composés sont fort nombreux et leur nombre augmente tous les jours; mais faute d'espace, nous sommes obligé de nous borner à n'indiquer ici que les plus importants :

**Tropéoline** 00 ou *orangé* n° 1. Ce corps résulte de l'action de l'$\alpha$-naphtol sur le dérivé azoïque de l'acide parasulfanilique. Sa formule est :

$$C^6H^4(SO^3H)_1-Az_4=Az-C^{10}H^6(OH)_\alpha$$

Au lieu du naphtol, si l'on fait agir la diméthylaniline sur le même dérivé azoïque, il se fait l'*orangé* n° 3. Ces deux orangés sont employés dans les laboratoires comme indicateurs d'acidité ou de basicité.

**Rocelline.** — Elle résulte de l'action du β-naphtol sur le dérivé sulfoné de la diazonaphtaline et répond à la formule :

$$C^{10}H^6(OH)_\beta-Az=Az-Az\,C^{10}H^6(SO^3Na)_\alpha$$

C'est une substance colorante rouge plus vive et plus solide que l'orseille.

**Rouge soluble.** — Belle matière colorante rouge vineux employée à frauder les vins. Elle constitue le sel de soude du sulfoconjugué du corps précédent et répond à la formule

$$C^{10}H^5(SO^3Na)(OH)_\beta-Az=Az-C^{10}H^6(SO^3Na)_\alpha.$$

**Chrysoïdine.** — Cette matière orangée constitue le chlorhydrate de métadiamidodiazobenzol, base qu'on obtient en faisant agir la métaphénylène-diamine sur le chlorure de diazobenzol.

**Safranine.** — Elle teint en rouge ponceau. L'on a donné plus haut son origine et sa composition $C^{21}H^{20}Az^4$.

**Rosanaphtylamine ou rose de Magdala.** — Le chlorhydrate de cette base $C^{30}H^{22}Az^3Cl$, teint la soie en beau rose. Elle résulte de l'action de l'amido-azonaphtaline sur l'acétate de naphtylamine.

**Bordeaux B et G** Matières colorantes rouges violacé vineux qu'on a préparées tout spécialement dans le but de frauder les vins. Elles viennent

principalement d'Allemagne. Ce sont les sels alcalins de l'acide *α-naphtaline azo-β-naphtol disulfonique* :

$$C^{10}H^{7}{}_{\alpha}-Az=Az-C^{10}H^{4} \lessgtr \begin{matrix} OH_{\beta} \\ (SO^{3}H)^{2} \end{matrix}$$

**Rouge pourpre.** — On le produit en faisant réagir les dérivés diazoïques de l'α-naphtylamine monosulfonée sur le β-naphtol-α disulfoconjugué. Il répond à la composition :

$$C^{10}H^{6}(SO^{3}H)_{\alpha}-Az=Az-C^{10}H^{4} \lessgtr \begin{matrix} OH_{\beta} \\ (SO^{3}H^{2})^{2} \end{matrix}$$

Il est aussi très employé pour frauder les vins.

**Rouge ou écarlate de Biebrich** (*Écarlate* 3 B). — Cet écarlate ponceau très solide est le sel de sodium de l'acide β-naphtol-azobenzol-azobenzol λ-disulfonique. Ce corps doublement azoïque répond à la formule :

$$\overset{\diagup SO^{3}Na}{C^{6}H^{4}}-Az=Az-\overset{\diagup SO^{3}Na}{C^{6}H^{3}}-Az=Az-C^{10}H^{6}\cdot OH.$$

Il faut ajouter à ces diverses matières colorantes une substance non azoïque la *fuchsine S*, *fuchsine acide* ou *sulfofuchsine*, qui paraît être un sulfate double de soude et de rosaniline-sulfoconjuguée préparée surtout, comme les *Bordeaux* B et G pour colorer et frauder les vins ([1]).

---

# QUARANTE-QUATRIÈME LEÇON

## INDIGO ET SES DÉRIVÉS. — INDOL. — SCATOL.

Il existe un grand nombre de plantes dont le suc jaunâtre soumis à la fois à la fermentation et à l'oxydation, laisse déposer une matière bleue très précieuse en teinture, l'*indigo*, et dans d'autres cas, des substances bleues, vertes ou rouges, qui présentent avec l'indigo la plus grande ressemblance. De ces plantes indigogènes beaucoup appartiennent aux légumineuses et au genre *indigofera*. Les plus employées sont l'*indigofera tinctoria; I. disperma; I. anil; I. argentea*; d'autres sont fournies par la famille des *polygonées*, comme le *polygonum tinctorium*

([1]) J'ai donné dans un autre ouvrage (la *Sophistication des vins*. Paris, J.-B. Baillère, édit.) les méthodes pour la recherche de ces matières colorantes dans les vins. Voir sur ce même sujet *La coloration des vins par les couleurs de la houille*, par P. Cazeneuve. Même éditeur, 1886.

ou *renouée*, ou bien par celle des *crucifères*, comme l'*isatis tinctoria* ou *pastel* [1].

Des recherches consciencieuses de Schunck il résulte que l'on peut extraire des feuilles de *pastel* un principe azoté, l'*indican*, répondant à la composition $C^{26}H^{31}AzO^{17}$, qui sous l'influence de l'hydratation déterminée par les acides, se transforme en un sucre particulier, l'*indiglucine* $C^6H^{10}O^5$, et en *indigo rouge* ou *indirubine*, isomère de l'indigo $C^8H^5AzO$. L'on a :

$$C^{26}H^{31}AzO^{17} + 2H^2O = C^8H^5AzO + 3C^6H^{10}O^6.$$

Que l'indican ou d'autres composés fort analogues existent dans toutes les plantes indigofères, c'est ce qui ne saurait être mis en doute. Quoi qu'il en soit, voici comment on extrait l'indigo ordinaire dans l'Inde et la Chine, ses principaux pays de production.



Fig. 117. — *Indigofera anil* avec son fruit.

La plante (fig. 17) coupée et liée en paquets est submergée dans de l'eau tiède au sein de bassins appropriés. Les sucs végétaux passent par exosmose dans la liqueur extérieure que l'on soutire au bout de dix à quatorze heures. L'on soumet ensuite les paquets à un second lavage méthodique. En même temps que la plante s'épuise de ses sucs, un ferment spécial qu'elle cède aussi au liquide tiède qui la baigne dédouble le corps indigogène qui s'est dissous dans l'eau, en sucre et *indigo blanc* (Voir plus loin). Les liqueurs sont alors décantées et battues à l'air; d'une couleur jaune plus ou moins foncée, elles passent au vert en s'oxydant, et l'indigo bleu sous forme de légers flocons commence à se déposer. Ce dépôt augmente peu à peu; lorsqu'il est achevé, on le recueille, on fait bouillir ce magma pour en arrêter la fermentation, et l'on filtre sur des toiles. La pâte d'indigo qui s'y dépose est finalement mise en pains et lentement séchée à l'obscurité.

L'indigo brut tel qu'il nous arrive en Europe de pays d'origine fort divers contient à côté de sa substance colorante de l'eau, des matières

(1) Le pastel connu des Gaulois, et même dès le début de l'âge de bronze (voir les laines teintes du Musée de *Saint-Germain-en-Laye*), a été l'objet d'un immense commerce dans le Midi de la France. De là ce nom du *pays de Coraigne*, du nom des pains d'indigo-pastel que de ce pays l'on expédiait partout durant le moyen âge. La Thuringe et la Saxe cultivaient aussi le pastel. L'indigo indien a fait disparaître cette industrie.

extractives, des sels (3 à 20 °/₀ de phosphates et carbonates de chaux et de magnésie) et souvent des substances mélangées frauduleusement : feuilles, fécule, campêche, bleu de Prusse, terres colorées. Sa substance fondamentale est ce principe colorant auquel Dumas a donné le nom d'*indigotine* et que nous allons étudier.

### INDIGOTINE

$C^{16}H^{10}Az^2O^2$

L'*indigotine* ou *indigo bleu* peut s'obtenir à peu près pure en sublimant avec quelques précautions l'indigo commercial. Mais il vaut mieux pour la préparer en abondance faire passer l'*indigo bleu* par un état intermédiaire soluble, dérivé incolore découvert par Dumas qui l'a nommé *indigo blanc*.

A cet effet, l'on ajoute une partie d'indigo bleu en poudre fine à deux parties de sulfate ferreux dissous dans 50 parties d'eau : dans ce mélange, l'on verse un lait de chaux formé de 3 p. de chaux et de 100 p. d'eau et on laisse réagir *en vase plein et à l'abri de l'air*. L'hydrate de protoxyde de fer précipité par la chaux décompose l'eau et se peroxyde, l'hydrogène se porte sur l'*indigotine bleue* $C^{16}H^{10}Az^2O^2$ et donne de l'*indigo blanc* $C^{16}H^{12}Az^2O^2$ qui reste soluble grâce à l'excès de chaux :

$$C^{16}H^{10}Az^2O^2 + H^2 = C^{16}H^{12}Az^2O^2.$$

On siphone alors la liqueur claire, et après acidulation par l'acide chlorhydrique on l'expose à l'air. Elle dépose presque aussitôt des flocons d'indigotine bleue qu'on lave à l'eau et à l'alcool. L'indigotine ainsi préparée est à peu près pure.

Lorsqu'on veut obtenir l'*indigo blanc* lui-même, on décante la liqueur précédente à l'abri de l'air dans un vase rempli d'acide carbonique ; en acidifiant alors par l'acide chlorhydrique, le *leuco-indigotate de chaux* est décomposé et l'indigo blanc se dépose sous forme d'une masse grisâtre à éclat soyeux qu'on peut laver à l'eau bien bouillie. En s'oxydant à l'air, elle passe peu à peu à l'état d'indigotine bleue.

Divers mélanges réducteurs : l'*orpiment* en solution dans la potasse caustique, le *sel d'étain* mêlé d'alcali, le glucose mélangé de potasse alcoolique, l'hydrosulfite de soude, etc., changent l'indigo bleu en indigo blanc. En présence des alcalis faibles, ils le solubilisent sous cette forme et permettent ainsi d'en imprégner les tissus de toile ou de coton que l'on veut teindre. Lorsqu'on expose alors ces tissus à l'air, l'indigo blanc passe à l'état d'indigo bleu insoluble qui dès lors est définitivement fixé sur les fibres. Tel est le principe des *cuves à indigo* et de la teinture en *bleu solide* au moyen de cette précieuse substance.

**Propriétés de l'indigotine bleue.** — L'indigotine est une matière d'un

bleu foncé à reflets mordorés, qui prend sous le brunissoir un éclat mordoré métallique. Elle commence à se sublimer vers 290°, en développant une vapeur violette et une odeur désagréable, mais en se charbonnant en partie. Sublimée, elle forme des prismes à six pans à reflets cuivrés. Elle ne possède ni saveur ni odeur. Elle est neutre, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles, les alcalis étendus, les acides. Elle se dissout dans le chloroforme et dans l'aniline bouillante d'où elle cristallise.

Sa densité de vapeur égale à 9,45 a fixé définitivement sa formule $C^{16}H^{10}Az^2O^2$, au lieu du sous-multiple $C^8H^5AzO$ autrefois adopté.

On a vu que les agents réducteurs transforment d'abord l'indigotine bleue en indigo blanc par addition de $H^2$. Si l'on fait passer de l'indigo en vapeur sur de la poudre de zinc portée à 350 ou 400°, il se fait de l'indol $C^8H^7Az$, substance remarquable sur laquelle nous reviendrons.

Lorsqu'on chauffe l'indigo à 280° avec de l'acide iodhydrique concentré, on obtient de l'ammoniaque et de l'hydrure d'octylène (*Berthelot*).

La potasse fondante dédouble l'indigo en acide orthoamidobenzoïque et aniline :

$$C^{16}H^{10}Az^2O^2 + KHO + H^2O = C^6H^4(AzH^2)_1CO^2K_2 + C^7H^7Az + CO^2.$$

Quand on oxyde l'indigo par l'acide nitrique et par les agents les plus divers, il se produit de l'*isatine* $C^{16}H^{10}Az^2O^4$, belle substance en cristaux rouge aurore, amers, que la potasse change en *acide isatique* :

$$C^{16}H^{10}Az^2O^4 + 2H^2O = C^{16}H^{14}Az^2O^6$$

L'acide nitrique transforme enfin l'acide isatique en acide *nitrosalicylique* $C^6H^3(OH)(AzO^2)CO^2H$.

L'acide isatique se produit encore lorsqu'on dissout l'indigo dans la potasse caustique concentrée et bouillante ; il se fait en même temps de l'indigo blanc :

$$\underset{\text{Indigotine.}}{5C^{16}H^{10}Az^2O^2} + KHO + 5H^2O = \underset{\text{Isatate de K.}}{C^{16}H^{13}KAz^2O^6} + \underset{\text{Indigo blanc.}}{2C^{16}H^{12}Az^2O^2}$$

L'indigotine est apte à s'unir à l'acide sulfurique pour donner des acides sulfonés. Suivant la proportion de cet acide sulfurique, sa concentration plus ou moins grande en acide fumant et la durée de son contact, il se produit soit de l'*acide sulfopurpurique* $C^{16}H^9(SO^3H)Az^2O^2$, soit de l'*acide sulfoindigotique* $C^{16}H^8(SO^3H)^2Az^2O^2$. Ces deux acides peuvent se fixer sur la laine en présence de sels d'alumine. Leurs sels de soude, solubles dans l'eau, se précipitent lorsqu'on sature les solutions par du sulfate sodique. C'est ainsi qu'on prépare le *carmin d'indigo* qui sert quelquefois en teinture.

**Indigo-purpurine.** — L'on a dit plus haut que le dédoublement de l'indigo contenu dans le *pastel* donne un indigo pourpre ou *indirubine*. Il existe aussi dans l'indigotier, à côté de l'indigo ordinaire, une substance pourpre ou brune, isomère de l'indigotine bleue à laquelle elle ressemble par l'ensemble de ses propriétés fondamentales. On lui a donné le nom d'*indigo-purpurine*. On peut l'obtenir artificiellement en combinant l'*indoxyle* (voir plus loin) à l'isatine en présence du carbonate de sodium :

$$\underset{\text{Indoxyle.}}{C^8H^6(OH)Az} + \underset{\text{Isatine.}}{C^8H^5AzO^2} = H^2O + \underset{\text{Indigo-purpurine.}}{C^{16}H^{10}Az^2O^2}$$

**Constitution de l'indigo.** — La constitution de l'indigo a donné lieu à un grand nombre de travaux ; l'on peut même dire qu'elle n'est pas entièrement connue aujourd'hui. Toutefois, les belles et longues recherches de Baeyer en ont fixé les points importants, en même temps qu'elles nous ont fourni divers moyens de reproduire artificiellement cette importante substance.

L'on a vu que la réduction des vapeurs d'indigo par le zinc en poudre fournit au rouge sombre de l'indol $C^8H^7Az$ (*Baeyer et Knop*). D'autre part ce corps lorsqu'on l'oxyde, en particulier au moyen de l'ozone, donne de l'indigo bleu (*Nencki*) :

$$2C^8H^7Az + 4O = C^{16}H^{10}Az^2O^2 + 2H^2O.$$

La constitution de l'indigo ne peut donc qu'être dans un rapport prochain avec celle de l'indol. Or Baeyer et Emerling ont réussi à produire cet indol en réduisant l'acide orthonitrocinnamique par la potasse en présence de limaille de fer. On a en effet :

$$\underset{\text{Acide orthonitrocinnamique.}}{C^6H^4 \begin{cases} (CH{=}CH{-}CO^2H) \\ (AzO^2)_1 \end{cases}} + H^4 + 2KHO = \underset{\text{Carbonate de K.}}{CO^3K^2} + \underset{\text{Indol.}}{C^6H^4 \begin{cases} CH{=}CH \\ \quad / \\ AzH \end{cases}}$$

L'oxydation de l'indol que l'ozone transforme en indigotine peut donc s'expliquer par l'équation :

$$\underset{\text{Indol.}}{2C^6H^4 \begin{cases} CH{=}CH \\ \quad / \\ AzH \end{cases}} + 4O = \underset{\text{Indigotine.}}{C^6H^4 \begin{cases} CO{-}C{=}C{-}CO \\ \quad / \quad \backslash \\ AzH \quad HAz \end{cases} C^6H^4} + 2H^2O$$

Cette constitution de l'indigo dérivée de celle de l'indol auquel il est si prochainement connexe, est confirmée par d'autres preuves.

L'acide orthonitrophénylpropiolique $C^6H^4 \begin{cases} C{\equiv}C{-}CO^2H \\ AzO^2 \end{cases}$ (p. 496) se transforme, sous l'influence de l'acide sulfurique, en un isomère, l'acide isatogénique qui répond à la constitution $C^6H^4 \begin{cases} CO{-}C{-}CO^2H \\ \quad / | \\ Az{-}O \end{cases}$, d'après

Baeyer ; ce dernier acide très instable, perdant d'abord $CO^2$, donne le dérivé $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO-CH \\ \diagup \vert \\ Az-O \end{array} \right.$ qui, en présence de ce même acide sulfurique, se doublant et s'oxydant à la fois, produit le *diisatogène* $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO-C \; - \; C-CO \\ \diagup \vert \quad\; \vert \diagdown \\ Az-O \quad O-Az \end{array} \right\rangle C^6H^4$.

Or traité par les réducteurs, ce diisatogène donne l'indigotine bleue en quantité théorique :

$$\underset{\text{Diisatogène.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO-C \; - \; C-CO \\ \diagup \vert \quad\; \vert \diagdown \\ Az-O \quad O-Az \end{array} \right\rangle C^6H^4} + 6H = 2H^2O + \underset{\text{Indigotine bleue.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO-C = C-CO \\ \diagup \qquad \diagdown \\ AzH \qquad HAz \end{array} \right\rangle C^6H^4}$$

Il s'ensuit que l''indigo blanc répondrait à la formule de constitution :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} OH \qquad HO \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C=C-C=C \\ \diagup \qquad \diagdown \\ AzH \qquad HAz \end{array} \right\rangle C^6H^4$$

qui en fait une sorte de dicarbinol apte à s'unir aux alcalis.

Nous arrivons enfin à cette même constitution de l'indigotine par une troisième série de considérations. Bouilli avec de la potasse, l'acide orthonitrophénylpropiolique se transforme en isatine en perdant $CO^2$ :

$$\underset{\text{Acide orthonitrophénylpropiolique.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C \equiv C-CO^2H \\ AzO^2 \end{array} \right.} = \underset{\text{Isatine.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ AzH \end{array} \right\rangle CO} + CO^2$$

Cette isatine donne par le perchlorure de phosphore le chlorure :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ Az \end{array} \right\rangle CCl,$$

et ce chlorure traité par l'hydrogène naissant donne l'indigo blanc :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} OH \qquad HO \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C=C-C=C \\ \diagup \qquad \diagdown \\ AzH \qquad HAz \end{array} \right\rangle C^6H^4$$

qui perdant deux atomes H se change en l'indigotine bleue :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO=C-C=CO \\ \diagup \qquad \diagdown \\ AzH \qquad HAz \end{array} \right\rangle C^6H^4$$

On comprend maintenant qu'ainsi constituée, l'indigotine puisse donner facilement par l'une et l'autre de ses deux moitiés symétriques :

1° Par oxydation : *l'isatine* $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ AzH \end{array} \right\rangle CO$ ;

2° Par hydrogénation : *l'indol* $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ AzH \end{array} \right\rangle CH$.

## INDOL ET SES ISOMÈRES

$C^8H^7Az$

L'on a dit que l'indol prend naissance lorsqu'on réduit l'indigo par zinc vers 400°, et que Baeyer avait déterminé sa constitution en faisant synthèse par réduction de l'acide orthonitrocinnamique. L'action olongée à froid, du zinc et de l'acide chlorhydrique sur le corps jaune ıi se produit lorsqu'on réduit l'indigo par le protochlorure d'étain acide nne aussi naissance à l'indol. On l'obtient encore en dirigeant des vaurs d'éthylaniline dans un tube porté au rouge. Mais le meilleur moyen le préparer consiste à soumettre les substances albuminoïdes à l'action s ferments bactériens du pancréas. Dans ce but, on maintient à 45 deés 300 gr. d'albumine ou de sérine dissous dans 5 litres d'eau et additionnés du même poids de pancréas haché. Après quatre jours l'on filtre l'on distille le tiers de la liqueur; le liquide distillé, neutralisé par de chaux et agité avec de l'éther, cède à celui-ci l'indol qui cristallise par aporation du dissolvant.

Il forme des lamelles incolores, brillantes, fusibles à 52°, bouillant à 5°, solubles dans l'eau chaude. Par refroidissement, il se sépare à l'état gouttes qui cristallisent. Il est soluble dans l'alcool. La vapeur d'eau ntraîne aisément. Son odeur rappelle celle des matières fécales; on le uve en petite proportion dans les excréments des carnivores.

L'indol est faiblement basique, ce qu'indique sa constitution plus ıt établie $C^6H^4 \lessdot {CH \atop AzH} \gtrdot CH$. Oxydé, il donne de l'indigotine et des résines. Après être passé à l'état d'*indoxyle* $C^6H^4 \lessdot {C(OH) \atop AzH} \gtrdot CH$ dans l'économie, is avoir formé l'*acide indoxylsulfurique* l'indol se retrouve dans les nes à l'état d'indoxylsulfate de potasse $SO^2 \lessdot {O \lessdot {C^6H^4 - C(OH) \atop AzH —} \gtrdot CH \atop OK}$.

On connaît un *iso-indol*, un *pseudo-indol* et une *indoline* ou *diindol* $H^{14}Az^2$. C'est une substance basique de couleur jaune clair.

Pour nommer les dérivés de l'indol, on se réfère au schéma :

```
        CH4        CH3
      //    \     /   \\
  H5C        5 C /      \\
    |    B     ||   Pr   CH2
  H6C        6 C \      /
      \\    /     \   /
        CH7        AzH1
```

l'on indique la position de chacun des radicaux dans le noyau rrolique Pr ou benzénique B par les nombres marqués dans cette ure.

On connaît des naphtinols où le pentagone indolique Pr vient s'unir a molécule de la naphtaline comme il l'est ici à l'hexagone benzénique.

**OXINDOL — DIOXINDOL — TRIOXINDOL**

$C^8H^7AzO$ ; $C^8H^7AzO^2$ ; $C^8H^7AzO^3$

Ces corps dérivent directement de l'*isatine*. On a vu plus haut que par son hydratation cette substance donnait de l'*acide isatique*, qui n'est autre que le *trioxindol* ou acide *orthoamidophénylglyoxylique* $C^6H^4 \langle {CO-CO^2H \atop AzH^2}$ comme le montre sa synthèse par réduction de l'acide phénylglyoxylique orthonitré. L'isatine est l'anhydride du trioxindol ou $C^6H^4 \langle {CO-CO \atop AzH} \rangle$.

Si l'on traite l'isatine ou l'acide isatique par l'amalgame de sodium ou par le zinc en poudre, on obtient le *dioxindol* $C^8H^7AzO^2$ ou $C^6H^4 \langle {CH(OH) \atop AzH} \rangle CO$, corps fusible à 180° et décomposable en aniline et autres dérivés. A l'air il s'oxyde et donne de l'isatine. Si l'on pousse la réduction de ce dernier corps à sa limite, il se fait de l'*oxindol* $C^8H^7AzO$ ou $C^6H^4 \langle {CH^2 \atop AzH} \rangle CO$, aiguilles incolores, fusibles à 120°. Enfin, en passant au rouge naissant sur le zinc en poussière, les vapeurs d'oxindol donnent l'*indol* $C^8H^7Az$. Réciproquement, par oxydation l'oxindol reproduit le dioxindolet l'isatine.

**SCATOL**

$$C^9H^9Az \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \langle {\overset{(CH^3)}{C} \atop AzH} \rangle CH$$

C'est un homologue supérieur de l'indol ou Pr.3.*métylindol* d'après la notation, p. 571. Il a été découvert par Brieger dans les excréments humains et les matières putrides. Il se produit aussi lorsqu'on fond de l'albumine avec la potasse. O. Fischer en a fait la synthèse en chauffant vers 240° un mélange de chlorure de zinc, d'aniline et de glycérine.

C'est un corps qui cristallise en feuillets brillants, d'une odeur fécale pénétrante, fort désagréable *s'il provient des excréments ou des produits putrides*, fusible à 93°,5, moins soluble dans l'eau que l'indol; soluble dans l'acide nitrique étendu, d'où il cristallise par refroidissement. Il se colore en violet par l'acide chlorhydrique.

Injecté sous la peau, il reparaît sous forme de chromogène. Ingéré dans l'estomac, il passe dans les urines à l'état de scatoxylsulfate de potasse.

On connaît les Pr.1.*méthylindol* $C^6H^4 \langle {CH \geqslant CH \atop Az - CH^3}$ ; Pr.2.*méthylindol* $C^6H^4 \langle {CH \atop AzH} \rangle C-CH^3$ et B. 3. *méthylindol* $C^6H^3(CH^3)_3 \langle {CH \atop AzH} \rangle CH$. Ce sont trois isomères du scatol ou Pr.3.*méthylindol*. On les obtient par l'action de la phénylhydrazine sur les acétones et aldéhydes.

---

I

# SÉRIES PYRIDIQUE ET QUINOLÉIQUE

## QUARANTE-CINQUIÈME LEÇON

COMPOSÉS PYRIDIQUES. — BASES PYRIDIQUES ET HYDROPYRIDIQUES; ACIDES CARBOPYRIDIQUES.

C'est en 1851 qu'Anderson, étudiant l'huile animale, dite *huile de Dippel*, qui provient de la distillation pyrogénée des os, découvrit dans ce produit complexe une série de bases nouvelles qu'il reconnut, chose



Fig. 118. — Appareil pour la distillation des matières animales. — A. Four à 5 cornues. B, C. Chambres de condensation. — D, D, D. Vases pour la sublimation des produits condensés.

bien inattendue, être des isomères des quelques alcaloïdes qu'on savait alors faire régulièrement dériver de la benzine et des autres corps de sa famille. Voici la liste de ces bases, que nous rapprochons de celle des homologues de l'aniline :

| SÉRIE DE LA PYRIDINE. | | SÉRIE DE L'ANILINE | |
|---|---|---|---|
| $C^5H^5Az$ | *Pyridine.* . . . . | (Cet isomère n'existe pas). | |
| $C^6H^7Az$ | *Picoline.* . . . . | $C^6H^7Az$ | *Aniline.* |
| $C^7H^9Az$ | *Lutidine.* . . . . | $C^7H^9Az$ | *Toluidine.* |
| $C^8H^{11}Az$ | *Collidine.* . . . . | $C^8H^{11}Az$ | *Xylidine.* |
| $C^9H^{13}Az$ | *Parvoline* . . . . | $C^9H^{13}Az$ | *Cumidine.* |
| $C^{10}H^{15}Az$ | *Corindine* . . . . | $C^{10}H^{15}Az$ | *Cymidine.* |
| $C^{11}H^{17}Az$ | *Rubidine.* . . . . | . . . . | . . . . . |
| $C^{12}H^{19}Az$ | *Viridine.* . . . . | . . . . | . . . . . |

Ces mêmes bases pyridiques furent ensuite signalées par Thénius dans les produits de la distillation du goudron, par Greville Williams dans les dérivés obtenus en distillant la cinchonine, la quinine et autres alcaloïdes, seuls ou mélangés de potasse caustique; enfin par divers chimistes dans les produits alcalins de la distillation des schistes, des tourbes, etc.

On reconnut bientôt que ces bases différaient essentiellement de leurs isomères aromatiques en ce qu'elles étaient *tertiaires*, c'est-à-dire dénuées de toute aptitude à subir, sous l'influence des bromures ou

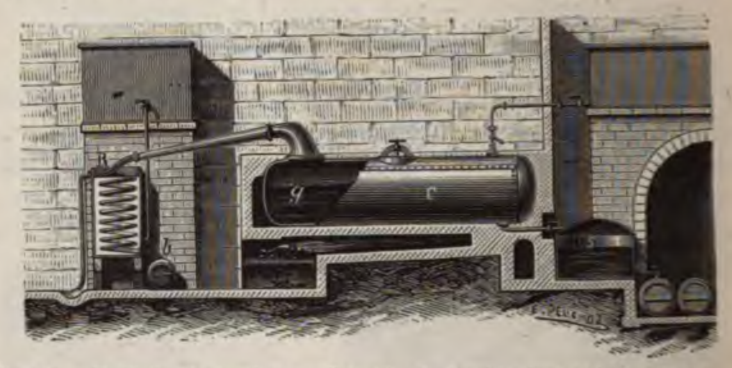


Fig. 119. — Distillation des goudrons. — Extraction des benzines, brais et huiles alcalines.

iodures de méthyle ou d'éthyle, le remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des radicaux alcooliques monovalents $CH^3$ ou $C^2H^5$. En s'unissant à ces bases ces iodures donnent des iodométhylates ou iodéthylates que l'oxyde d'argent et l'eau transforment en hydrates d'ammonium quaternaires incapables de s'unir encore une fois aux iodures alcooliques. Les trois atomes d'hydrogène de l'ammoniaque typique sont donc remplacés dans les bases pyridiques par un radical unique trivalent uni à l'azote par trois atomicités empruntées aux carbones de la molécule.

Toutefois les opinions sur la constitution intime de ces corps restèrent obscures et partagées, jusques au jour où une remarquable synthèse vint en donner la clef. Ramsay démontra, vers 1876, que de même qu'il se forme de la benzine $C^6H^6$ quand on chauffe au rouge trois molécules d'acétylène ($3C^2H^2 = C^6H^6$), de même lorsqu'on fait passer dans un tube porté au rouge vif un mélange de vapeur d'acétylène et d'acide cyanhydrique, il se fait de la pyridine :

$$2C^2H^2 + AzCH = C^5H^5Az.$$

Or, si de la constitution de l'acétylène $CH \equiv CH$, nous rapprochons celle de l'acide cyanhydrique $Az \equiv CH$, et si nous tenons compte de ce que dans les bases pyridiques l'azote est uni au reste de la molécule par ses trois atomicités, il paraît nécessaire d'attribuer à la pyridine la formule

d'une benzine ou triacétylène dans laquelle un des CH aurait été remplacé par Az. Telle est l'hypothèse que firent Dewar et Körner pour expliquer la synthèse de Ramsay, hypothèse que traduisent les deux symboles suivants :

```
        CH                      CH
    //    \                 //    \
  HC        CH            HC        CH
  |         ||            |         ||
  HC        CH            HC        CH
    \\    /                 \\    /
        CH                      Az
```

Benzine ou triacétylène. Pyridine ou diacétylène-cyanhydrine.

Cette première vue de l'esprit relativement à la constitution de la pyridine, vue encore hypothétique mais fondée sur le mode de synthèse de cette base et sur sa nature tertiaire, se trouvera pleinement confirmée si les déductions que nous allons en tirer logiquement sont de tous points confirmées par les faits.

La première conséquence de cette hypothèse, c'est qu'il ne saurait y avoir d'homologue inférieur de la pyridine pas plus qu'il n'y en a de la benzine. En effet, toutes les recherches entreprises à cet égard sont venues confirmer cette importante remarque.

On ne saurait davantage espérer obtenir des isomères de la pyridine ; les six sommets de l'hexagone benzénique étant équivalents, peu importe celui où l'on place l'atome unique d'azote pyridique. On ne connaît, en effet, aucun isomère de la pyridine.

D'autre part, il semble naturel de croire que de même que le toluène, le xylène, l'éthylbenzine, etc., dérivent de la benzine par substitution de radicaux $CH^3$, $C^2H^5$, $2CH^3$, etc. à l'hydrogène du noyau benzénique, cette même substitution puisse, dans la série pyridique, donner naissance aux bases homologues de la pyridine. C'est ce qu'ont établi, en effet, les recherches de Ladenburg. Il suffit de chauffer à température un peu élevée les iodométhylates ou iodéthylates que ces bases tertiaires forment avec les éthers iodhydriques, pour que le radical méthyle ou éthyle pénétrant par substitution dans le noyau alcoolique, il se forme les homologues supérieurs de l'alcaloïde qui a servi de point de départ :

$$C^5H^5Az,CH^3I = C^5H^4(CH^3)Az,HI$$

Iodure de méthyl-pyridine-ammonium. — Iodhydrate de méthyl-pyridine (ou picoline).

A son tour, en faisant bouillir l'iodhydrate de méthylpyridine ainsi formé avec de la potasse en excès, on obtient la picoline, qui, chauffée avec l'iodure de méthyle, donnera naissance par le même procédé à la lutidine, et ainsi de suite.

S'il est vrai que les homologues de la pyridine résultent de la substitution des radicaux hydrocarbonés $CH^3$, $C^2H^5$, etc., à l'hydrogène de l'hexagone pyridique, de ces substitutions devront résulter en chaque cas

de multiples isomères. Si l'on numérote en effet les sommets de l'hexagone en donnant, par exemple, à l'azote la place marquée 1 dans le schéma

$$\begin{array}{ccc} & CH(\gamma) & \\ & {}^{//}\ {}_4\ {}^{\backslash} & \\ HC\ {}_5 & & {}_3\ CH(\beta) \\ | & & \| \\ HC\ {}_6 & & {}_2\ CH(\alpha) \\ & {}^{\backslash\backslash}\ {}_1\ {}^{/} & \\ & Az & \end{array}$$

la substitution par un radical monovalent R′ pourra se faire successivement à l'hydrogène des places 2 ou $\alpha$ ; 3 ou $\beta$ ; 4 ou $\gamma$. Quant à la substitution à la place 6, elle équivaut par rapport à Az à la substitution en 2, comme celle qui se fait en 5 équivaut à la substitution en 3. Les substitutions en 6 et 5 ne produiront donc point d'autres isomères que celles en 2 et 3. Il en résulte que le radical $CH^3$, par exemple, suivant qu'il remplacera les atomes H numérotés 2 ou 6, 3 ou 5, ou bien 4, devra produire trois méthylpyridines $C^5H^4(CH^3)Az$ isomères : c'est bien ce que l'expérience a confirmé en effet.

Des considérations toutes semblables montrent également que la substitution deux fois répétée d'un même radical à deux atomes H pyridiques devra faire naître six isomères ; que la substitution trois fois répétée de ce radical donnera six isomères ; et ainsi de suite, appliquant ici les principes exposés à propos des substitutions benzéniques dans la série aromatique (p. 408), mais en tenant compte que dans les corps pyridiques l'atome d'azote représentant une substitution déjà subie par le noyau benzénique primitif, $n$ substitutions pyridiques donneront autant d'isomères que $n + 1$ substitutions benzéniques. L'expérience a confirmé toutes ces déductions.

De même que l'oxydation des chaînes latérales des hydrocarbures benzéniques donne naissance à des acides carbo-, dicarbo-, tricarbo-benzéniques, etc., *acide benzoïque* $C^6H^5\text{-}(CO^2H)$, *acide phtalique* $C^6H^4(CO^2H)^2$, *acide trimésique* $C^6H^3(CO^2H)^3$, de même cette oxydation devra, dans l'hypothèse que nous exposons, donner lieu dans la série des bases pyridiques à des *acides carbopyridiques*, et le nombre des chaînes latérales de ces bases sera celui qu'exprime la basicité de l'acide résultant de l'oxydation définitive de chacune d'elles. Tout ceci est conforme aux faits. L'oxydation des trois picolines isomères $C^5H^4(CH^3)Az$, donne les trois acides $\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$- pyridine-carboniques, savoir, les acides *picolique, nicotianique* et *isonicotianique*, qui répondent tous à la formule $C^5H^4Az(CO^2H)$ ; de même l'oxydation des diméthylpyridines ou lutidines $C^5H^3(CH^3)^2Az$ donnera les acides méthyl-monocarbopyridiques $C^5H^3(CH^3)Az\text{-}CO^2H$, puis les acides pyridine-dicarboniques $C^5H^3Az(CO^2H)^2$ dont la théorie prévoit six isomères qui sont tous connus.

Si les acides carbopyridiques sont construits, d'après le schéma hexa-

gonal des bases pyridiques dont ils dérivent, comme les acides de la série aromatique, ils pourront sous les mêmes influences subir des transformations semblables. C'est ce qui a lieu en effet. Ils se décomposent lorsqu'on les chauffe avec les alcalis en donnant de l'acide cabonique en même temps que la base pyridique dont ils différaient par le copule $CO^2$. Les deux réactions suivantes sont parallèles :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + CaO = \underset{\text{Carbonate de Ca.}}{CO^3Ca} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

$$\underset{\text{Acide pyridine monocarbonique.}}{C^5H^4Az-CO^2H} + CaO = \underset{\text{Carbonate de Ca.}}{CO^3Ca} + \underset{\text{Pyridine.}}{C^5H^5Az}$$

Aux caractères des bases pyridiques que nous venons d'exposer en les déduisant pour ainsi dire *a priori* de la constitution qu'on leur avait d'abord attribuée un peu arbitrairement, mais qui se trouve ainsi confirmée par toutes ces conséquences, ajoutons les quelques autres propriétés générales suivantes :

Les bases de l'huile de Dippel sont très alcalines, un peu solubles dans l'eau. Celles qui dérivent de la distillation de la cinchonine, de la quinine, de la brucine, sont insolubles.

Le chlore et le brome, en agissant sur elles, donnent des dérivés mono- et bisubstitués aptes eux-mêmes à s'unir aux acides.

L'acide nitrique est incapable de nitrer ces bases.

L'hydrogénation de ces corps se produit assez aisément sous l'influence du sodium en présence de l'alcool absolu; elle est fort difficile à obtenir par tout autre moyen (*Kœnigs*). Cette hydrogénation produit des dihydrures et des hexahydrures :

$$\underset{\text{Pyridine.}}{C^5H^5Az} + H^6 = \underset{\text{Hexahydrure de pyridine ou pipéridine.}}{C^5H^{11}Az}$$

Les hexahydrures des bases pyridiques sont très stables. Ladenburg propose de les nommer : *pipéridine*, *pipécoline*, *lupétidine*, *copellidine*, *parpevoline*, etc.

Les iodures alcooliques donnent en s'unissant à ces bases des iodures d'ammonium quaternaires. Cette réaction se produit même à froid et permet de distinguer les divers isomères : les bases extraites de l'huile de Dippel s'unissent lentement à l'iodure d'éthyle, celles du goudron de houille s'y combinent plus facilement; celles qui dérivent de la distillation de la cinchonine et de la brucine plus avidement encore.

Le sodium, en agissant sur les bases pyridiques sèches, les transforme en trois dérivés qui se forment toujours simultanément. Le premier résulte d'une polymérisation de la base pyridique primitive : la pyridine $C^5H^5Az$ donne ainsi la *dipyridine* $C^{10}H^{10}Az^2$. En même temps, il se fait des

composés qui correspondent à ces mêmes dipyridines qui auraient perdu $H^2$. Ce sont les *pyridyles* :

$$C^{10}H^8Az^2 = C^{10}H^{10}Az^2 - H^2.$$
Pyridyle. Dipyridyle.

Enfin il apparaît, accompagnant les dipyridines et les pyridyles, des bases *hydropyridiques*.

L'équation suivante rend compte de la singulière transformation provoquée par l'action du sodium sur les bases pyridiques :

$$5C^5H^5Az = C^{10}H^{10}Az^2 + C^{10}H^8Az^2 + C^5H^7Az$$
Pyridine. Dipyridine. Pyridyle. Dihydrure de pyridine.

Les chlororoplatinates des bases pyridiques se décomposent lorsqu'on les fait bouillir dans l'eau : le *sel modifié* se produit suivant une équation telle que la suivante :

$$(C^5H^5Az \cdot HCl)^2PtCl^4 = \frac{C^5H^5ClAz}{C^5H^5ClAz} > PtCl^2 + 2HCl.$$

Mais les chloroplatinates des bases de l'huile de Dippel sont bien plus lentement modifiés par l'eau bouillante que ceux du goudron de houille et surtout que ceux qui dérivent des bases pyridiques de la cinchonine et de la brucine (*Œschner de Conninck*).

**Production des bases pyridiques.** — On a vu plus haut comment Ramsay avait le premier produit la pyridine de toute pièce en unissant l'acétylène à l'acide cyanhydrique. Mais avant ces recherches plusieurs homologues de cette base avaient été synthétiquement obtenus.

La distillation sèche de l'acroléine-ammoniaque avait fourni de la picoline à Baeyer en 1869 :

$$2C^3H^4O, AzH^3 = 2H^2O + C^6H^7Az + AzH^3$$
Acroléine-ammoniaque. Picoline.

La distillation de l'aldéhydate d'ammoniaque avait permis au même auteur de préparer une collidine $C^8H^{11}Az$ qu'il nommait *aldéhydine* :

$$4C^2H^4O, AzH^3 = C^8H^{11}Az + 3AzH^3 + 4H^2O.$$

En 1880, Weidel et Ciamician parurent établir que les bases de l'huile de Dippel provenaient de la réaction de l'ammoniaque et de la méthylamine, qui se forment dans la distillation des os, sur l'acroléine résultant de la destruction simultanée des graisses. D'où le procédé de synthèse de Skraup, qui consiste à obtenir ces bases en chauffant un amide ou une amine grasse avec de la glycérine en présence d'un déshydratant ; et celui plus récent de Storck, qui chauffe un mélange de glycérine (100 p.), sulfate d'ammoniaque (40 p.) et acide sulfurique (7 p.) ; il obtient ainsi de la pyridine, de la $\beta$-*picoline* (144°), une *lutidine*, une *collidine*, etc.

Enfin l'oxydation régulière des bases hydropyridiques naturelles telles que la pipéridine, la conicine ou la nicotine, et celle de beaucoup d'alcaloïdes oxygénés, fournit encore plusieurs bases pyridiques.

**Action physiologique.** — Ces bases sont toutes toxiques et paralysantes, leur action sur le système nerveux central est rapide, sur le système nerveux périphérique plus lent. En solution aqueuse au 100$^e$, elles tuent les ferments figurés. Les alcaloïdes hydropyridiques sont très vénéneux.

## PYRIDINE

$C^5H^5Az$

**Origines.** — Aux origines et modes de production précédemment indiqués (p. 564, 567 et 568) nous ajouterons :

L'action de PbO au rouge naissant sur l'éthylallylamine (*Kœnigs*) :

$$AzH(C^3H^5)(C^2H^5) + 3O = C^5H^5Az + 3H^2O.$$

L'action de l'hydrogène naissant sur l'*azodinaphtyldiamine*.

L'oxydation de la pipéridine par l'acide sulfurique :

$$C^5H^{11}Az + 3SO^4H^2 = 3SO^2 + 6H^2O + C^5H^5Az.$$

Enfin la distillation de l'acide pyridino-carbonique (produit d'oxydation de la nicotine ou de la cinchonine) avec de la chaux vive :

$$\underset{\text{Acide nicotianique.}}{C^5H^4Az \cdot CO^2H} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Carbonate de Ca.}}{CO^3Ca} + \underset{\text{Pyridine.}}{C^5H^5Az}$$

**Propriétés.** — La pyridine se présente sous la forme d'un liquide incolore mobile, soluble dans l'eau, d'une odeur désagréable, amère, bouillant à 116°,4; sa densité à 0° est de 0,986. Elle bleuit fortement le tournesol; elle précipite les sels de fer, zinc, aluminium, cuivre; un excès de base redissout ce dernier précipité.

Elle résiste sans se décomposer à la température du rouge.

L'acide nitrique, même fumant, ne l'attaque pas. Le brome donne avec elle des cristaux de bromhydrates de mono- et dibromopyridines.

Chauffée longtemps avec du sodium, la pyridine se polymérise et donne de la dipyridine $C^{10}H^{10}Az^2$ et du pyridyle $C^{10}H^8Az^2$ (*Voir plus haut*).

L'action du sodium sur la pyridine en solution dans l'alcool absolu fait absorber à cette molécule 6 atomes d'hydrogène et la change en *pipéridine* $C^5H^{11}Az$ (*Kœnigs*).

Elle s'unit directement aux iodures alcooliques et à l'iodure d'éthylène.

Traitée par l'acide sulfurique concentré, la pyridine donne l'*acide pyridine-sulfoné* $C^5H^4(SO^3H)Az$.

Les sels de pyridine sont neutres aux papiers, solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'*azotate* $C^5H^5Az,AzO^3H$ peut être sublimé; le *chlorhy-*

*drate* $C^5H^5Az.HCl$ est déliquescent. Le *chloroplatinate* est fort soluble dans l'eau chaude, qui le décompose peu à peu.

*Dipyridine :* $C^{10}H^{10}Az^2$.

C'est une base bivalente; on a vu qu'elle résulte de l'action du sodium sur la pyridine. Elle forme des cristaux blancs, inodores, fusibles à 108°, sublimables, solubles dans l'eau chaude. Ses solutions précipitent les sels de cuivre, d'argent, de mercure. Sa molécule s'unit à deux HCl, à $SO^4H^2$, etc.

On connaît un isomère liquide de cette base, l'*isodipyridine*, qui provient de l'oxydation de la nicotine.

*Dipyridyle* $C^{10}H^8Az^2$.

Le γ-dipyridyle de Weidel et Russo,

```
    HC — CH       HC — CH
   //      \\    //      \\
Az           C — C          Az
   \       /     \       /
    HC = CH       HC = CH
```

forme des cristaux fusibles à 114°, bouillant à 304°,8. Son chlorhydrate est très soluble. Oxydé par le permanganate de potassium, le dipyridyle laisse de l'acide isonicotianique $C^5H^4Az(CO^2H)_\gamma$; par hydrogénation il donne une base isomérique avec la nicotine, l'*isonicotine* $C^{10}H^{14}Az^2$.

## PICOLINES

$C^6H^7Az$ ou $C^5H^4(CH^3)Az$.

On connaît les trois picolines que prévoit la théorie. Les α- et β-picolines existent dans le goudron de houille et probablement dans l'huile de Dippel (*Weidel*). La troisième, γ, s'obtient en distillant l'acroléine-ammoniaque (*Baeyer*), ou bien en chauffant le tribromure d'allyle avec de l'ammoniaque alcoolique :

$$\underset{\text{Tribromure d'allyle.}}{2C^3H^5Br^3} + 7AzH^3 = \underset{\text{Picoline.}}{C^6H^7Az} + 6AzH^4Br.$$

L'α-*picoline*, liquide très alcalin, miscible à l'eau, d'une odeur pénétrante et tenace, bout à 133°,9. Elle est dénuée de pouvoir rotatoire. Oxydée par le permanganate de potasse, elle donne l'acide *picolique* ou ortho-monocarbopyridique $C^5H^4Az_1(CO^2H)_2$.

La β-*picoline* bout à 140°,1. Elle est légèrement lévogyre. Elle se transforme par oxydation en *acide nicotianique* $C^5H^4Az_1(CO^2H)_3$, isomère de l'acide picolique.

La γ-*picoline* bout à 135°. Elle donne un chloroplatinate dont la

forme diffère de ceux des précédents et, par oxydation, laisse de l'acide isonicotianique.

Une dihydropicoline résulte de l'action de la potasse sur l'iodométhylate de pyridine.

En injections hypodermiques, la picoline du goudron de houille produit une irritation locale, un engourdissement profond, le ralentissement de la respiration et du cœur. La dose de $0^{gr},15$ est mortelle pour une grenouille. Elle agit en abolissant l'excitabilité des centres nerveux et l'excitomotricité des nerfs. Elle est fort toxique.

## COLLIDINES

$C^8H^{11}Az$ ou $C^5H^2(CH^3)^3Az$

L'$\alpha$-*collidine*, retirée par Anderson de l'huile de Dippel, puis de la distillation des schistes, bout à 170°. Son chloroplatinate est peu soluble.

La $\beta$-*collidine*, qui se rencontre dans les produits de la décomposition de la cinchonine chauffée avec la potasse, diffère peu de la base précédente, mais son chloroplatinate est assez soluble.

La $\gamma$-*collidine*, ou aldéhydine de Baeyer et Ador, est une huile alcaline, incolore, peu soluble dans l'eau, qui précipite les sels de zinc, d'aluminium, de ferricum. Elle forme avec le sublimé un précipité poisseux qui cristallise ensuite en fines aiguilles blanches dans l'alcool bouillant.

Son chloroplatinate, couleur orangée, est soluble dans l'eau.

L'oxydation de la $\gamma$-*collidine* donne un des acides méthydicarbopyridiques $C^5H^2 \lessgtr {CH^3 \atop (CO^2H)^2}$.

La *paracollidine* paraît répondre à la formule d'une *dicollidine* $C^{16}H^{22}Az^2$.

L'une de ces trois collidines se forme durant la digestion pancréatique d'après *Nencki*.

MM. Gautier et Étard ont découvert dans les produits de la fermentation bactérienne des albuminoïdes une dihydrocollidine $C^8H^{13}Az$ douée d'une odeur d'aubépine, bouillant à 210°, extrêmement toxique. Son chloroplatinate, très peu soluble, couleur chair, pâlissant à la lumière, altérable, se réduit très facilement si on le chauffe. C'est l'alcaloïde cadavérique ou *ptomaïne* qui a été le premier connu, analysé et classé. (Voir *Compt. rend. Acad. sc.*, t. XCIV, p. 1601, et t. XCVII, p. 265.)

## PARVOLINES

$C^9H^{13}Az$

Les parvolines ont été peu étudiées. Celle, qui dans l'huile de Dippel, répond à cette composition, est probablement composée de divers iso-

mères, car son point d'ébullition serait de 260°, suivant G. Williams, et de 188° suivant Thénius. Waage a fait connaître une parvoline bouillant vers 194° qu'il obtient en distillant l'aldéhyde ammoniaque propionique. MM. Gautier et Étard ont rencontré aussi une parvoline parmi les *ptomaïnes* ou bases cadavériques qu'ils ont analysées.

La dihydrocollidine ci-dessus indiquée et cette parvoline sont, d'après ces deux auteurs, les alcaloïdes *constants* principaux, des fermentations bactériennes *prolongées*.

### ACIDES PYRIDINE-CARBONIQUES

Ces acides, appelés aussi *acides pyridino-carbonés* ou *carbopyridiques*, résultent de l'oxydation des bases pyridiques à chaînes latérales et des bases quinoléiques qui s'y rattachent, ainsi qu'on le verra bientôt. Ils sont à la pyridine ce que les acides benzoïque, phtalique ou mellique sont à la benzine. Chauffés avec un excès de chaux, ils perdent successivement autant de fois $CO^2$ qu'ils contiennent de groupes $CO^2H$. Ils se transforment par ce mécanisme en bases pyridiques ou en acides pyridino-carboniques de basicité régulièrement décroissante.

Les trois *acides pyridine-monocarbonés* $C^5H^4Az(CO^2H)$ (1.2 ; 1.3 et 1.4) sont : l'*acide picolique*, que Skraup considère comme en position *ortho* $C^5H^6Az_1(CO^2H)_2$ ; l'*acide nicotianique* ou acide métapyridine-carbonique $C^5H^4Az_1(COH_3$, et l'acide *isonicotianique* qui serait le dérivé *para* $C^5H^4Az_1(CO^2H)_4$. Traité par HI fumant et en grand excès, l'acide picolique se transforme en *pipéridine* $C^6H^{11}Az$ (Voir p. 627) et en α-picoline.

Les *acides pyridine-dicarboniques* $C^6H^3Az(CO^2H)^2$ sont au nombre de six, comme l'indique la théorie : ce sont les *acides quinoléique, lutidique, isocinchoméronique, dipicolique, dinicotianique et cinchoméronique*. Le plus important, l'*acide cinchoméronique*, fusible à 250°, prend naissance dans l'oxydation de la quinine et de la cinchonine par l'acide azotique (*Weidel*). Il s'unit à $CH^3Cl$ et donne alors le chloroplatinate $[C^5H^3(CO^2H)^2Az \cdot CH^3Cl]PtCl^4 + 2\,H^2O$.

Les acides dicarbopyridiques se forment aussi lorsqu'on distille avec la chaux ou l'acide acétique cristallisable l'*acide tricarbopyridique* provenant de l'oxydation des alcaloïdes des quinquinas.

Chauffés avec de la chaux ou de la baryte, ces acides se dédoublent généralement en deux phases : par exemple, l'acide quinoléique $C^5H^3Az(CO^2H)^2$, donne d'abord de l'acide nicotianique $C^5H^4Az(CO^2H)$, puis de la pyridine $C^5H^5Az$, en perdant successivement $CO^2$ et $2CO^2$.

Les *acides tricarbopyridiques* et *tétracarbopyridiques* sont peu connus. Ils forment avec l'acétate de cuivre un précipité bleu clair qui n'apparaît qu'à l'ébullition.

---

# QUARANTE-SIXIÈME LEÇON

## BASES ET DÉRIVÉS QUINOLÉIQUES.

La quinoléine $C^9H^7Az$ fut découverte, en 1845, par Ch. Gerhardt en distillant la quinine ou la cinchonine avec la potasse. Ce chimiste remarqua l'analogie de composition et de propriétés de cette quinoléine et d'une base qu'en 1843 Runge avait retirée du goudron de houille et nommée *leucol*. Laurent soupçonna, et Greville Williams démontra, que la *quinoléine* et le *leucol* ou *leucoline* sont des mélanges de plusieurs bases tertiaires homologues où prédomine la quinoléine. Depuis on a distingué les diverses bases du groupe quinoléique dont nous donnons ici la liste :

| NOMS. | FORMULES. | Bout à : |
|---|---|---|
| *Quinoléine* . . . . . . . . . . . | $C^9H^7Az$ | 228°-235°,6 |
| *Lépidines*. . . . . . . . . . . . | $C^{10}H^9Az$ | 256°-272° |
| *Cryptidines* ou *dispolines* . . . . | $C^{11}H^{11}Az$ | 274°-295° |
| *Tétrahirolines* . . . . . . . . . | $C^{12}H^{13}Az$ | au-dessus de 300° |
| *Pentahirolines*. . . . . . . . . | $C^{13}H^{15}Az$ | » |
| *Isolines* . . . . . . . . . . . | $C^{14}H^{17}Az$ | » |
| *Ettidines*. . . . . . . . . . . . | $C^{15}H^{19}Az$ | » |
| *Validines*. . . . . . . . . . . . | $C^{16}H^{21}Az$ | » |

Ces bases ont depuis quelques années attiré beaucoup l'attention, parce qu'elles semblent constituer comme la charpente de la plupart des alcaloïdes oxygénés naturels. Aussi la constitution de la quinoléine et sa production en quantité suffisante pour en étudier les nombreux dérivés ont beaucoup occupé les chimistes. Diverses synthèses d'alcaloïdes naturels, la connaissance de la constitution de beaucoup d'autres, et la probabilité de produire à brève échéance des corps aussi importants que la morphine et la quinine, ont été la récompense de ces efforts.

Après la synthèse de la pyridine par Ramsay, Kœrner, essayant d'appliquer son hypothèse sur la constitution de la pyridine à la constitution de la quinoléine, supposa que cette base se rattache à la naphtaline de la même façon que la pyridine dérive théoriquement de la benzine. L'on aurait, d'après Kœrner, le parallèle suivant :

```
     CH          CH      |      CH     CH          CH     CH
   //  \       //  \     |    //  \   /  \\      //  \   /  \\
 HC     CH   HC     CH   |  HC     C      CH   HC     C      CH
 |      ||   |      ||   |  |      ||     |    |      ||     |
 HC     CH   HC     CH   |  HC     C      CH   HC     C      CH
   \\  /       \\  /     |    \\  /  \   //      \\  /  \   //
     CH          Az      |      CH     CH          CH     Az
  Benzine.    Pyridine.  |       Naphtaline.       Quinoléine.
```

Pour établir la réalité de cette constitution, Kœnigs tenta et réalisa la synthèse de la quinoléine par la déshydratation, avec oxydation simultanée, de l'*acroléine-aniline*. Cette substance donne, en effet, de la quinoléine lorsqu'on fait passer ses vapeurs sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge naissant. L'équation suivante explique cette réaction :

$$\text{Acroléine-aniline} + O = 2\,H^{2}O + \text{Quinoléine}$$

Acroléine-aniline. Quinoléine.

Une synthèse de la quinoléine plus frappante encore au point de vue de la constitution de cette base est due à Friedlander ; elle consiste à chauffer à 50° un mélange d'aldéhyde orthoamidobenzoïque, d'aldéhyde acétique et de soude. L'on a :

$$\text{Aldéhyde orthoamidobenzoïque} + \text{Aldéhyde acétique} = 2\,H^{2}O + \text{Quinoléine}$$

Aldéhyde orthoamidobenzoïque. Aldéhyde acétique. Quinoléine.

Ces diverses synthèses ne laissent aucun doute sur la constitution de la quinoléine.

Il existe, et la théorie le laissait prévoir, une *isoquinoléine*. Elle a été découverte par Gabriel ; elle bout à 236° et fond à 21°. Elle répond à la constitution :

(CH, CH, HC, C, CH, HC, C, Az, CH, CH)

La *leucoline*, qu'on avait distinguée de la vraie quinoléine, *parait* contenir les deux quinoléines isomères.

Quant aux homologues de la quinoléine proprement dite, ils s'expliquent par la substitution possible de groupes $CH^{3}$... $C^{2}H^{5}$, etc. aux divers atomes d'hydrogène de la quinoléine fondamentale ; chacune de ces substitutions devant donner lieu du reste à de nombreuses isoméries.

On obtient ces homologues soit par la méthode de Ladenburg, en chauffant la quinoléine avec les iodures alcooliques, soit en traitant l'aniline et ses homologues avec l'éther acétylacétique ou les acides acétoniques

d'où dérivent des acides phénylimidés que les déshydratants transforment en bases quinoléiques (*Knorr*) :

1° $C^6H^5\text{-}AzH^2 + CO\langle{}^{CH^3}_{CH^2\text{-}CO^2C^2H^5} = C^2H^6O + C^6H^5\text{-}Az\text{-}C\langle{}^{CH^3}_{CH^2\text{-}CO^2H}$

Aniline. Éther acétylacétique. Alcool. Acide phényl-β-imidobutyrique.

2° $C^6H^5Az{=}C\langle{}^{CH^3}_{CH^2\text{-}CO^2H} = H^2O + C^6H^4\langle{}^{C(OH)=CH}_{Az=C\text{-}CH^3}$

Acide phényl-β-imidobutyrique. γ-oxyquinaldine.

Les bases quinoléiques sont encore trop peu connues pour que nous puissions les décrire ici. Nous nous bornerons à étudier la plus intéressante, celle dont toutes les autres dérivent, la *quinoléine* ordinaire.

## QUINOLÉINE

$C^9H^7Az$

L'on a vu (p. 573) comment cette base fut découverte et comment les procédés de synthèse sont venus éclairer sa constitution. On peut la préparer abondamment en chauffant, non plus l'acroléine-aniline, comme l'a fait Kœnigs pour une démonstration théorique, mais un mélange d'aniline, de glycérine et d'acide sulfurique, ce qui revient à peu près au même. L'on peut aussi, comme Skraup, ajouter au mélange ci-dessus de la nitrobenzine sur laquelle s'exerce l'action réductrice. Dans un grand ballon muni de son réfrigérant à reflux on chauffe 50 gr. de nitrobenzine, 80 gr. d'aniline, 250 gr. de glycérine et 210 gr. d'acide sulfurique concentré; après que la vive réaction du début s'est calmée, on abandonne deux ou trois heures à une température modérée, l'on ajoute ensuite de l'eau et l'on distille. La nitrobenzine non altérée passe tout entière; on additionne le résidu de soude caustique et l'on chauffe alors fortement. La quinoléine distille bientôt, mêlée d'un peu d'aniline. On sépare ces deux bases en les séchant sur de la potasse fondue, rectifiant et recueillant les parties qui bouillent de 225° à 240°. On purifie enfin la quinoléine, en la transformant en bitartrate qu'on fait recristalliser plusieurs fois.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, brunissant à l'air et à la lumière, d'une odeur désagréable rappelant vaguement l'amande amère, d'une saveur âcre et amère. Elle verdit le sirop de dahlia. Sa densité est de 1,055 à 0 degré. Elle bout à 235°,6 (*Œschner*) à 228° (*Kœnigs; Skraup*). Elle est à peu près insoluble dans l'eau, mais se dissout bien dans l'alcool et l'éther. Elle est très stable et supporte le rouge sombre sans se décomposer.

C'est une base tertiaire qui fixe directement les éthers iodhydriques et bromhydriques en donnant des iodures et bromures de quinoléine-ammoniums.

L'un de ces dérivés, l'*iodure d'amylquinoléine-ammonium*, chauffé avec de la potasse, fournit une matière colorante bleue iodée, la *cyanine* ou *bleu de quinoléine* $C^{28}H^{35}Az^2I$.

La quinoléine s'unit directement aux acides et donne des sels cristallisables. Le *chlorhydrate* $C^9H^7Az,HCl$ est en mamelons déliquescents. L'*azotate* $C^9H^7Az,\ AzO^3H$, cristallisé dans l'alcool, est en aiguilles inaltérables à l'air. Le *chloroplatinate* $(C^9H^7Az,HCl)^2PtCl^4$ forme un précipité jaune soluble dans 890 parties d'eau. Le *chloraurate* est en belles aiguilles jaune serin peu solubles.

L'hydrogène naissant que dégage le sodium, ou le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, produit une *tétrahydroquinoléine* $C^9H^{11}Az$ et une *tétrahydrodiquinoléine* $C^{18}H^{18}Az^2$, corps fort importants, ainsi qu'on le verra plus loin lorsqu'on parlera de la constitution de la quinine.

Le sodium donne à la fois les α- et β-*diquinoléine* $C^{18}H^{14}Az^2$.

Oxydée par le permanganate de potasse, la quinoléine se transforme en *acide dicarbopyridique* 2.3 ou *ortho*, fusible à 222°-225°. Elle se conduit dans ce cas comme le fait la naphtaline qui, traitée de même, donne de l'acide phtalique ou ortho-dicarbobenzénique :

$$\underset{\text{Quinoléine.}}{C^9H^7Az} + 15O = \underset{\text{Acide dicarbopyridique.}}{C^5H^3Az(CO^2H)^2} + H^2O + 4CO^2.$$

Le brome réagissant à 180° sur une solution du chlorhydrate de quinoléine forme des chlorhydrates de mono-, di- et tribromo-quinoléine.

La quinoléine ne se nitre que si l'on fait agir sur elle un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique; il se produit, en même temps que la *mononitroquinoléine*, de l'*acide quinoléique* $C^5H^3Az(CO^2H)^2$.

L'acide sulfurique fumant donne, avec la quinoléine, les trois *acides ortho-, méta- et para-quinoléine sulfonés* $C^9H^6(SO^3H)Az$. L'acide *méta* est le plus abondant si l'on opère à chaud; la substitution porte ici sur le groupe benzénique et non sur le groupe pyridique ou groupe azoté.

Fondus avec la potasse ou la soude, ces trois acides donnent, par une réaction bien connue, les *orthoxy*, *métoxy-* et *paroxyquinoléines*, l'oxydryle se substituant, comme le radical $SO^3H$, dans le noyau benzénique. On connaît une *oxyquinoléine* ayant au contraire son oxhydryle dans le noyau pyridique :

```
         CH      CH
       //  \    /  \\
    HC       C       CH
    |        ||      |
    HC       C       C.OH
       \\  /   \   //
         CH      Az
```

C'est le *carbostyryle*, corps très stable, jouissant des propriétés des phénols, s'unissant aux bases et s'en séparant par les acides. Elle paraît contribuer à la constitution de plusieurs alcaloïdes naturels.

Si l'on traite l'*orthoxyquinoléine* par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient l'*orthoxytetrahydroquinoléine*, base fusible à 122°.

```
        CH      CH²
      //  \    /   \
   HC       C       CH²
    |       ||      |
   HC       C       CH²
      \\  /    \   /
        C.OH    AzH
```

Elle s'unit à l'iodure de méthyle pour donner un iodométhylate que la soude décompose à chaud en fournissant un nouveau composé, l'*orthoxytrihydrométhylquinoléine*, peu soluble dans l'eau,

```
        CH      CH²
      //  \   //   \
   HC       C       CH²
    |       ||      |
   HC       C       CH²
      \\  /    \   /
        C.OH    Az-CH³
```

dont le chlorhydrate, connu sous le nom de *kaïrine*, a joui de quelque vogue grâce à ses propriétés *antipyretiques* et *antithermiques*. La *kaïrine* forme des cristaux très solubles, contenant une molécule d'eau qu'elle perd à 110°. Elle se colore légèrement en violet en s'oxydant à l'air ([1]).

### ACIDES QUINOLÉINE-CARBONIQUES

On ne connaît jusqu'ici que quelques acides *mono-* et *dicarboquinoléiques*. Si à partir de l'azote de la quinoléine, azote qu'on inscrit généralement à droite et en bas et auquel on attribue la place 1 :

```
             CH(δ)      CH(γ)
           //  5  \    /  4 \\
   (ε)HC 6          C         3 CH(β)
       |            ||            |
   (ζ)HC 7          C         2 CH(α)
           \\  8  /    \  1 //
             CH(η)      Az
```

on numérote 2,3,4...8, les atomes H des 7 radicaux CH de la quinoléine, on voit que lorsqu'on substituera $CO^2H$ à chacun de ces 7H on obtiendra

([1]) On pourrait de la *kaïrine* rapprocher au besoin l'*antipyrine*, autre fébrifuge et antithermique fort remarquable ; c'est l'une des *diméthyloxyquinizine*. On la prépare en traitant la tollylhydrazine ($(C^7H^7)HAz-AzH^2$), par l'éther méthylacétylacétique (*Knorr*). C'est une poudre cristalline incolore, un peu amère, fusible à 113°, soluble dans l'eau froide. Ses solutions sont neutres aux papiers; une trace diluée dans de l'alcool éthéré donne, avec une minime quantité d'un persel de fer, une belle couleur rouge de sang. Elle fait cesser les douleurs névralgiques à la dose de 4 à 5 grammes (*G. Sée*). Elle répond à la constitution :

```
          CH      Az - Az.CH³
        //  \    /   \  |
   CH³.C      C        CH
       |      ||       |
      HC      C        CH
        \\  /    \   //
          C.OH    CH
```

7 *acides quinoléine monocarbonés* isomères $C^9H^6Az(CO^2H)$. On connaît à cette heure six de ces acides. Ils dérivent, les uns de l'oxydation des méthylquinoléines, les autres de celle des alcaloïdes naturels ; tel est l'acide *γ-quinoléine monocarbonique*, obtenu par MM. Caventou et Willm en traitant la cinchonine par le permanganate de potassium (¹).

Tous ces acides chauffés avec un excès de chaux reproduisent la quinoléine en perdant $CO^2$. Tous s'unissent à la fois aux acides et aux bases.

On ne connaît pour le moment que deux *acides quinoléine-dicarboniques* $C^9H^5Az(CO^2H)^2$ : le premier α- s'obtient en saponifiant l'*α-dicyanoquinoléine* provenant elle-même de l'acide *α-quinoléinedisulfonique*. Cet acide forme des aiguilles blanches peu solubles dans l'alcool, fusibles à 269°. Le second est l'*acide acridique* produit de l'oxydation de l'*acridine* $C^{13}H^9Az$, corps basique que l'on a retiré de l'anthracène brut. L'acide acridique chauffé à 130° se dédouble en $CO^2$ et acide β-quinoléine monocarbonique, puis en quinoléine.

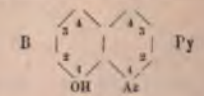
---

## QUARANTE-SEPTIÈME LEÇON

### ALCALOÏDES NATURELS ; ALCALOÏDES VOLATILS DE LA CIGUË, DU TABAC, ETC. PTOMAÏNES VOLATILES.

**Historique.** — La découverte des alcalis organiques végétaux est l'une des belles conquêtes scientifiques de la première moitié de ce siècle. Elle avait été retardée, comme toutes les grandes découvertes, par les idées théoriques depuis longtemps régnantes. Les végétaux soumis à l'action de la chaleur donnaient des *phlegmes acides* et cette observation était restée l'un des arguments qu'on invoquait pour admettre que les plantes ne pouvaient fournir de produits alcalins et surtout d'alcalis

(¹) A ces acides, ainsi qu'aux autres dérivés quinoléiques, on applique depuis peu une notation différente. Le symbole Py placé devant le nom d'un composé indique que le radical OH, Cl, $CO^2H$, $SO^3HCH^3$, etc., est substitué dans le noyau pyridique, Ph ou B dans le noyau benzique, de la molécule ; on fait suivre ce préfixe de l'une des lettres *o*, *m*, *p*, pour indiquer que le radical substitué est en position *ortho*, *méta*, *para*, par rapport à l'azote, occupant lui-même la position 1 au bas de la molécule. Le carbone C, du noyau benzique en position symétrique de cet atome Az est pris comme point de départ du numérotage des radicaux substitués dans cette autre partie de la molécule. Ainsi l'orthoxyquinoléine sera la B.-1-orthoxyquinoléine.




L'acide γ-quinoléine monocarbonique sera l'acide Py-*p*- ou Py.4.quinoléine monocarbonique.

fixes. Lorsqu'en 1792 Fourcroy fit l'observation que « la macération de quinquina semble verdir le papier de tournesol, et que l'eau de chaux y donne lieu à un précipité », Berthollet répétant et confirmant cette expérience, conclut que ce précipité blanc semble n'être que *de la magnésie* contenue à l'état de sel dans l'écorce du végétal. Vauquelin observe peu de temps après que le *Daphné alpina* contient une substance jouissant de propriétés alcalines; mais il ne va pas au delà. Il isole plus tard la nicotine du tabac, mais dominé par les idées de son époque, il se hâte d'en attribuer l'alcalinité à l'ammoniaque dont le réactif employé a provoqué la formation. En 1802, Derosne traitant l'extrait d'opium, obtient aussi un corps doué de propriétés faiblement alcalines qu'il attribue encore à l'action des réactifs. En 1804, Séguin reprend le travail de Derosne et sépare de l'opium, à l'état cristallisé, sa principale substance active, celle à laquelle on devait un jour donner le nom de *morphine*. Dans son mémoire lu le 24 décembre 1804 à l'Institut, il se borne à conclure : « Les acides dissolvent ce principe cristallin, et cette solution amère est précipitée par tous les alcalis, dont aucun ne jouit de la propriété de le dissoudre. » Enfin dans un travail publié en 1817, Sertuerner, jeune pharmacien de Hanovre, publie le résultat définitif de recherches commencées vers 1804; il retrouve la substance de Seguin, mais il fait plus : il la caractérise nettement comme base et lui donne son nom. Il l'obtient à l'état de cristaux grenus en traitant par l'ammoniaque la solution d'opium. « Ces *cristaux lavés à plusieurs* « *reprises*, dit-il, sont la *morphine*, *la partie efficace de l'opium....* « C'est une *base alcaline*, *substance très singulière qui semble se rap-* « *procher de l'ammoniaque*. »

Ces mémorables paroles déchiraient tous les voiles. Désormais la découverte des alcaloïdes végétaux était faite : elle allait maintenant se compléter rapidement. En 1817, Pelletier découvre l'*émétine* de l'ipéca, mais en méconnaît encore la nature; le travail de Sertuerner paru la même année ne l'a pas convaincu ou ne lui est pas connu. Bientôt Brandes isole les alcalis végétaux des graines de datura, de jusquiame, d'aconit, de belladonne, de ciguë. En 1818, Pelletier et Caventou, découvrent la strychnine et la brucine. L'année suivante ils étudient l'écorce de quinquina : la matière active, amère du quinquina gris avait été préparée, dix ans auparavant par le Dr Gomez de Lisbonne qui l'avait appelée *cinchonin*, mais sa nature alcaline lui avait échappé. En 1820, Pelletier et Caventou isolent la *quinine* du quinquina rouge et démontrent ses propriétés basiques aussi bien que celles du *cinchonin* de Gomez qu'ils reconnaissent être une base différente de la quinine et qu'ils nomment *cinchonine*. Peu après ils retirent la vératrine de plusieurs plantes de la famille des colchicacées.

L'idée de Sertuerner portait ses fruits, les découvertes se succèdent maintenant avec rapidité : Lassaigne obtient la *delphine ;* Œrsted le *piperin ;* Runge la *caféine ;* Mein l'*atropine ;* Géiger et Hesse l'*aconitine ;* Giesecke la *conicine*, en 1827 ; en 1829, Posselt et Reimann caractérisent comme base la *nicotine* du tabac déjà extraite par Vauquelin en 1806.

Pelletier et Dumas avaient publié en 1823 l'analyse de la plupart des alcaloïdes alors connus, et définitivement établi le fait de la présence constante de l'azote dans ces corps. A partir de cette époque il faut attendre la découverte des ammoniaques composées faite par Wurtz en 1849 et les beaux travaux de W. Hofmann, pour qu'un nouveau pas décisif soit fait en avant. On apprend à produire de toute pièce des alcalis organiques privés d'oxygène, puis des bases oxygènés (1851). On découvre les alcaloïdes aromatiques ou plutôt on explique leur constitution. En 1845, Gerhardt obtient la quinoléine en distillant les alcaloïdes des quinquinas et des strychnos avec la potasse ; en 1851, Anderson distingue les bases pyridiques de l'huile de Dippel. Toutefois ce n'est qu'à notre époque que Ramsay, Kœrner, Skraup, Weidel, Ladenburg, etc..., expliquent enfin la constitution des bases pyridiques et quinoléiques et découvrent leurs rapports réels avec les alcaloïdes végétaux découverts au cours de la première moitié de ce siècle.

Mais, une fois encore, et à quelques années d'intervalle, il sera vrai que les théories mal définies ou mal fondées, entretiendront les mêmes préjugés et enrayeront la marche de la science. Il était maintenant bien établi que les végétaux doivent fort souvent leur puissante activité à des *alcaloïdes naturels ;* bien plus, ce dernier terme avait pris peu à peu et presque exclusivement la signification des *bases d'origine végétale*, si bien que lorsqu'en 1872, on entrevit les ptomaïnes ou alcaloïdes cadavériques, on supposa d'abord que ces substances étaient des produits de dédoublement des matières alimentaires ou médicamenteuses végétales introduites durant la vie dans le tube digestif. Telle fut la première hypothèse de Selmi. Mais à cette même époque, l'auteur de ce livre montrait que la fibrine pure et l'albumine d'œuf soumises à la fermentation bactérienne produisaient des alcaloïdes vénéneux sans intervention d'aucune substance d'origine végétale proprement dite autre que le ferment aérien, et en 1881, généralisant cette découverte, il faisait la remarque que la salive, les venins, les matières extractives de nos cellules normales contiennent toujours des matières alcaloïdiques, qu'il nomma *leucomaines*. Pour la première fois il fit clairement observer qu'un certain nombre de substances animales confondues sous le nom *d'amides, de nitriles, de produits uriques*, etc., tels que la xanthine, la sarcine, la guanine, la carnine, la séricine, la tyrosine, la leucine, etc., étaient de vraies bases organiques animales et non des amides, et que cette pro-

duction normale d'alcaloïdes par l'économie, jusque-là méconnue ou niée en vertu des idées théoriques régnantes, était une fonction régulière, nécessaire de toutes les cellules ou tissus des animaux vivant en pleine santé; il fit remarquer que parmi ces bases il en était de très vénéneuses, dont l'abondante formation, la désassimilation insuffisante, ou la non-oxydation expliquaient les désordres physiologiques et l'apparition des phénomènes morbides dont nos organes peuvent être le siège.

Tel est l'historique de la découverte des alcaloïdes végétaux et animaux. Il représente quatre-vingts années de travaux, d'observations, de découvertes précieuses, et de discussions qu'ont souvent obscurci des théories qui nous semblent à cette heure aussi absurdes qu'elles ont paru fondées à nos devanciers, et que nous paraissent simples et naturelles ces idées modernes dont la conquête est un fait désormais accompli.

**Extraction des alcaloïdes.** — Pour extraire les alcaloïdes il existe plusieurs procédés. Si l'on soupçonne la présence d'un alcaloïde volatil, et particulièrement dans le cas général où l'on ne possèderait aucun renseignement, la matière végétale et mieux encore l'extrait obtenu avec l'eau acidulée d'acide acétique ou tartrique, est mêlé de potasse ou de chaux en poudre, puis épuisé par l'éther ou le chloroforme; ces dissolvants se chargent de l'alcaloïde mis en liberté par la base minérale. Il suffit d'agiter le chloroforme ou l'éther avec un peu d'eau acidulée, pour que celle-ci s'empare de l'alcaloïde. On obtient ainsi une dissolution saline que l'on évapore à température modérée. Le résidu étant mélangé de potasse, de magnésie ou de chaux, ces bases mettent en liberté l'alcaloïde volatil, qui distille avec la vapeur d'eau. On le sèche sur la potasse et on le rectifie généralement dans un courant d'hydrogène. La partie restée dans la cornue peut contenir des alcalis fixes; on la sèche et l'épuise par l'éther, le chloroforme, la ligroïne qui dissolvent les alcaloïdes, on les précipite à l'état de chlorhydrates à ces dissolutions en ajoutant quelques gouttes du même dissolvant chargé de gaz acide chlorhydrique.

Lorsqu'on traite l'extrait acidulé d'une plante par de la potasse ou de la soude, l'absence de toute odeur vireuse ou de vapeurs bleuissant le tournesol et donnant des fumées blanches autour d'une baguette humectée d'acide chlorhydrique, exclut la présence des alcaloïdes volatils. Dans ce cas on pourra rechercher les alcaloïdes fixes par la méthode suivante fondée sur l'insolubilité presque générale des alcaloïdes non volatils. On fait un extrait de la matière suspecte avec de l'eau acidulée de 1/100 d'acide tartrique et l'on précipite cette liqueur par du sous-acétate de plomb. Le filtratum privé de plomb par l'hydrogène sulfuré, bouilli, filtré, et concentré, est ensuite traité successivement par l'ammoniaque et la potasse. Il donne généralement avec ces réactifs, s'il contient un alcaloïde, un précipité floconneux. On le recueille, on le redissout dans

de l'acide chlorhydrique ou sulfurique faible, on fait cristalliser dans l'alcool fort le sel qui s'est formé et l'on y caractérise la présence d'un alcaloïde par les réactions qu'on indiquera plus loin.

L'on peut aussi recourir à la méthode suivante, devenue classique depuis Pelletier et Caventou. Les matières végétales sont réduites en poudre et épuisés avec de l'eau acidulée de 1 °/₀, d'acide sulfurique; les sels neutres naturels, contenant le plus souvent des acides organiques et des tanins complexes qui insolubilisent l'alcaloïde, deviennent ainsi solubles et passent dans le dissolvant. On filtre, et à la liqueur on ajoute un lait de chaux ou de magnésie en léger excès. Beaucoup de matières colorantes, les sels de chaux insolubles et les alcaloïdes se précipitent. On jette le tout sur une toile, on laisse égoutter et l'on comprime le précipité. Ce tourteau séché au-dessous de 100° et pulvérisé est alors épuisé par de l'alcool bouillant. La solution alcoolique étant distillée, les alcaloïdes cristallisent peu à peu après le départ de l'alcool. On reprend ce dépôt par de l'eau acidulée, on décolore la solution par du noir animal, et l'on sépare les sels des divers alcaloïdes par des cristallisations fractionnées.




Fig. 120. — Extraction des alcaloïdes par l'éther mêlé d'alcool et la chaux.

A. ballon à éther. — B. Poudre végétale mêlée de chaux et contenant l'alcaloïde à extraire. — C. Condenseur des vapeurs; le liquide revient en A en épuisant la poudre placée en B.

L'on peut encore, après pulvérisation préalable, traiter la substance réputée contenir des alcaloïdes, par la moitié environ de son poids de chaux éteinte; ce mélange bien humecté d'eau est séché soit au bain marie, soit dans le vide, en ayant soin de faire barboter les gaz qui se dégagent dans de l'eau chargée d'un peu d'acide oxalique pour arrêter, s'il y a lieu, les alcaloïdes volatils. La poudre *parfaitement sèche* est alors introduite dans un appareil à déplacement (fig. 120) et épuisée par l'éther *ordinaire*, quelquefois par des huiles légères, puis des huiles lourdes de schiste ou de houille. On ajoute ensuite au dissolvant un peu d'acide oxalique, ou bien l'on agite les

huiles pétroliques avec de l'eau acidulée. Les alcaloïdes passent en solution aqueuse. Il ne reste plus qu'à traiter le précipité d'oxalate redissous dans l'eau, ou la solution aqueuse obtenue par agitation avec le pétrole, par une base minérale soluble qui met l'alcaloïde en liberté.

S'il s'agit de rechercher les alcaloïdes cadavériques, ou dans les cas d'expertises toxicologiques, on fait des substances suspectes un extrait, à la température de 50 à 60°, avec de l'eau acidulée d'acide citrique ou tartrique à 1/2 pour 100. On filtre, on évapore dans le vide à consistance de sirop épais et l'on reprend par de l'alcool fort qui dissout les sels des alcaloïdes, on concentre cette solution dans le vide et l'on redissout le résidu dans la plus petite quantité d'eau possible, les corps gras et résineux restent insolubles. La liqueur filtrée est additionnée de bicarbonate de soude et distillée dans le vide avec précaution. Les alcaloïdes volatils passent avec la vapeur d'eau. Les alcalis fixes se condensent dans le résidu que l'on sèche et épuise successivement par l'éther, le chloroforme et l'huile lourde de pétrole ; on sépare ensuite les alcaloïdes par addition d'un acide à ces dissolvants ou par agitation avec de l'eau acidulée comme il a été dit.

**Propriétés générales.** — Il existe des alcaloïdes *fixes* et des alcaloïdes *volatils*.

Les alcaloïdes volatils sont généralement liquides et ne contiennent que du *carbone*, de l'*hydrogène* et de l'*azote*, tels sont la nicotine, la conicine, la spartéine, l'hydrocollidine, etc. Seules les *pelletiérines* extraites des écorces de grenadier sont volatiles quoique oxygénées.

Les *alcaloïdes fixes* sont presque tous solides, sauf la *pilocarpine* qui est visqueuse, et réciproquement les bases solides sont fixes, sauf la cinchonine qui est légèrement volatile. Il convient toutefois d'ajouter ici que dans le vide beaucoup d'alcaloïdes fixes peuvent être distillés sans décomposition.

Tous les alcaloïdes fixes sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais leur meilleur dissolvant est l'alcool. Beaucoup se dissolvent dans l'éther ; la morphine, la cinchonine font exception. Le chloroforme la benzine, l'alcool amylique, les huiles lourdes de pétrole ou de goudron de houille les dissolvent généralement bien. Les sels acides d'alcaloïdes sont aisément solubles dans l'eau mais non dans les dissolvants qui viennent d'être indiqués, si ce n'est dans l'alcool.

Les alcaloïdes végétaux et leurs sels sont généralement amers ou très amers.

Ce sont des bases puissantes, bleuissant le tournesol formant le plus souvent des sels neutres bien cristallisés en s'unissant aux acides forts.

Presque tous les alcaloïdes naturels agissent sur la lumière polarisée qu'ils dévient à gauche. Des alcaloïdes les plus connus, seuls la quinine

et la cinchonine la dévient à droite. Ce pouvoir rotatoire moléculaire [α] n'est pas constant : il varie avec la dilution ; sa valeur est de la forme :

$$[\alpha]_D = \pm x - py$$

équation où $x$ représente le pouvoir rotatoire spécifique pour ligne la D de Frauenhoffer, $p$ le poids relatif du dissolvant et $y$ un coefficient expérimental variable avec chaque alcaloïde et pour chaque température.

D'après Oudemans le pouvoir rotatoire spécifique de chaque base en solutions aqueuses neutres, est le même quel que soit l'acide. Pour les sels acides ce pouvoir rotatoire varie avec chaque espèce de sels, ce qui s'explique par un commencement de dissociation de ces composés. En général l'élévation de température abaisse ce pouvoir rotatoire.

La lumière altère lentement les alcaloïdes naturels, et provoque leur oxydation à l'air. La chaleur de 120 à 150° les transforme en isomères. A une température plus élevée, il se fait de l'ammoniaque, de la méthylamine, de la quinoléine et des bases pyridiques.

Lorsqu'on chauffe les alcaloïdes naturels avec de la potasse ou de la chaux sodée, il se forme généralement de l'ammoniaque, de la méthylamine (*morphine, caféine*) ou de la triméthylamine (*codéine, narcotine*) ; mais beaucoup de bases : *quinine, cinchonine, brucine, strychnine*, donnent en même temps de la quinoléine $C^9H^7Az$ accompagnée de ses homologues supérieurs et de bases pyridiques.

Les hydracides tantôt séparent $H^2O$ de la molécule des alcaloïdes, comme il arrive pour la *morphine*, tantôt, comme pour la codéine et la quinine, enlèvent un méthyle $CH^3$ qu'ils remplacent par H, tantôt dédoublent l'alcaloïde grâce au puissant mécanisme de l'hydratation :

$$\underset{\text{Atropine.}}{C^{17}H^{23}AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Tropine.}}{C^8H^{15}AzO} + \underset{\text{Acide atropique.}}{C^9H^{10}O^3}$$

De même la cocaïne donne à chaud avec l'acide chlorhydrique assez concentré de l'ecgonine, de l'alcool méthylique et de l'acide benzoïque.

Le chlore et le brome forment généralement avec les alcaloïdes des produits de substitution. Il n'en est pas de même de l'iode qui s'unit à eux directement, suivant diverses proportions, pour donner des iodobases peu solubles dans l'eau et l'éther, quelquefois cristallisables, assez souvent caractéristiques.

Grâce à l'acide nitrique étendu, à l'acide chromique, au permanganate de potasse, l'on peut oxyder les alcaloïdes fixes. Il en résulte ou bien des alcalis plus simples, ou bien des acides *pyridiques- mono- ou polycarboniques* qui sous l'influence des alcalis perdent $CO^2$ et donnent des bases pyridiques. En même temps se forment des produits plus simples dérivant des radicaux qui, dans l'alcaloïde primitif, constituaient les chaînes latérales de la molécule. Telle est la méthode relativement simpl

qui a permis d'arriver peu à peu à la construction d'un grand nombre de ces bases et à la synthèse de quelques-unes d'entre elles.

**Réactifs généraux des alcaloïdes.** — Certains réactifs donnent avec les alcaloïdes des colorations ou des précipités caractéristiques qui permettent de les reconnaître ou de les séparer.

Les *tanins* précipitent la plupart des alcaloïdes, mais ces précipités ne sont pas tout à fait insolubles, et se dissolvent le plus souvent dans un excès du précipitant.

*L'iodure de potassium ioduré* précipite la plupart des sels alcaloïdiques (*A. Bouchardat*).

*Le phosphomolybdate de soude* en solution dans l'acide nitrique donne des précipités jaunes insolubles (¹). L'hydrate de baryte décompose ces précipités et met à chaud l'alcaloïde en liberté. Le phosphomolybdate sodique précipite même l'ammoniaque.

*L'acide phosphoantimonique*, obtenu en dissolvant le perchlorure d'antimoine dans de l'acide phosphorique, précipite la plupart des alcaloïdes (*Schulze*).

*L'iodure double de mercure et de potassium* qu'on prépare en dissolvant 10 grammes d'iodure de potassium dans 100 cent. cub. d'eau, puis faisant digérer avec un excès d'iodure mercurique, est un réactif excellent (*Valser*). La combinaison insoluble qui se forme mélangée de potasse et agitée avec un dissolvant approprié lui cède l'alcaloïde primitif.

*L'acide picrique*, en solution saturée, précipite presque tous les alcaloïdes. On les régénère en faisant bouillir ces picrates avec de la soude.

Le *noir animal* fixe beaucoup d'alcaloïdes qu'il enlève à leur solution aqueuse et cède ensuite quelquefois à l'alcool.

Le *réactif de Fröhde* (molybdate de soude $0^{g},5$ dissous en $SO^4H^2$ concentré 100 c. cub.,) donne des colorations variées avec plusieurs alcaloïdes.

Le *chlorure de platine* précipite les sels de la plupart des alcaloïdes naturels en solutions concentrées et quelquefois étendues. Ces chloroplatinates permettent de séparer ces bases les unes des autres, de les purifier et de les analyser. En les dissolvant dans l'eau bouillante et les traitant à chaud par l'hydrogène sulfuré, le chlorhydrate de l'alcaloïde cristallise par évaporation de la liqueur filtrée.

Le *chlorure d'or*, et le *sublimé corrosif* donnent des précipités analogues. Ceux que fait naître le sublimé, ordinairement peu solubles dans l'eau froide, se dissolvent dans l'eau bouillante.

*Les alcaloïdes naturels sont presque tous des bases tertiaires.*

(¹) Solution azotique de molybdate d'ammonium traitée par le phosphate de soude; précipité lavé, redissous dans la soude, évaporé et calciné jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; résidu redissous dans l'eau chargée d'acide azotique (*De Vrij; Sonnenschein*).

Lorsqu'on fait réagir sur eux des iodures de méthyle ou d'éthyle, il y a généralement formation d'un iodure cristallisé qui, traité par l'oxyde d'argent et l'eau, donne de l'iodure d'argent et des hydrates d'ammonium. Ainsi l'on a :

$$2C^{17}H^{23}AzO^{6}\cdot CH^{3}I + Ag^{2}O + H^{2}O = 2AgI + 2C^{17}H^{23}AzO^{6}\cdot CH^{3}\cdot OH$$

Iodométhylate d'atropine, ou iodure de méthylatropinium. — Hydrate de méthylatropine, ou hydrate de méthylatropinium.

Chauffés avec les iodures alcooliques, les alcaloïdes à deux atomes d'azote fixent d'un seul coup deux molécules d'iodures alcooliques, et donnent par l'oxyde d'argent et l'eau, des dihydrates d'ammonium.

Dans les deux cas, les composés ainsi produits se comportent à la façon des hydrates d'ammonium ou de potassium ; ils ne sont plus susceptibles de s'unir aux iodures alcalins ; lorsqu'on les distille, ils se scindent en donnant généralement la base primitive et l'alcool qui correspond au radical qu'on avait introduit dans la molécule. En un mot, sauf la conicine, qui fait exception, les alcaloïdes naturels constituent des bases tertiaires qui ne contiennent pas d'hydrogène ammoniacal typique remplaçable par des radicaux monovalents.

### LISTE DES PRINCIPAUX ALCALOÏDES NATURELS.

Il serait aujourd'hui un peu prématuré de vouloir classer les alcaloïdes d'après leur constitution, encore trop incomplètement connue. Après avoir réuni en une première classe les quelques alcaloïdes volatils que l'on connaît : nicotine, conicine, spartéine, etc., alcaloïdes qui ne contiennent point d'oxygène, nous étudierons, dans une seconde, les alcaloïdes fixes ou oxygénés suivant l'ordre naturel des familles botaniques qui les fournissent. Les alcaloïdes d'un même groupe végétal présentent d'ailleurs souvent entre eux des relations remarquables de composition ou de constitution.

La liste suivante comprend les principaux alcaloïdes connus :

#### I. — *Alcaloïdes volatils.*

| | | |
|---|---|---|
| **Alcaloïdes de la ciguë** | Conicine | $C^{8}H^{17}Az$ |
| | Méthylconicine | $C^{9}H^{19}Az$ |
| — **du tabac** | Nicotine | $C^{10}H^{14}Az^{2}$ |
| — **du sparticum scoparium.** | Spartéine | $C^{15}H^{26}Az^{2}$ (1) |
| **Alcaloïdes bactériens, volatils et aromatiques** | Hydrocollidine | $C^{8}H^{13}Az$ |
| | Parvoline | $C^{9}H^{13}Az$ |
| | Corindine | $C^{10}H^{15}Az$ |
| | Isoéthylphénylamine | $C^{6}H^{5}-CH(AzH^{2})-CH^{3}$ |

(1) On connaît encore un alcaloïde naturel non oxygéné l'*aribine*, $C^{23}H^{20}Az^{4}$ qu'on extrait de l'*arariba rubra*.

## II. — *Alcaloïdes fixes.*

**Alcaloïdes des renonculacées :**

Aconitine . . . . . $C^{33}H^{43}AzO^{12}$ Picroaconitine.
Delphinine . . . . . $C^{22}H^{35}AzO^{6}$ Japaconitine.

**Alcaloïde des sinapis :**

Sinapine. . . . . . $C^{16}H^{23}AzO^{5}$. . (*Famille des crucifères*)

**Alcaloïdes des papavéracées :**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| OPIUM. . | Hydrocotarnine . . . | $C^{12}H^{15}AzO^{3}$ | Méconidine. . . . . | $C^{22}H^{23}AzO^{4}$ |
| | Morphine. . . . . . | $C^{17}H^{19}AzO^{3}$ | Lanthopine. . . . . | $C^{23}H^{25}AzO^{4}$ |
| | Codéine. . . . . | $C^{18}H^{21}AzO^{3}$ | Protopine. . . . . . | $C^{20}H^{19}AzO^{5}$ |
| | Thébaïne . . . . . | $C^{19}H^{21}AzO^{3}$ | Cryptopine . . . . . | $C^{23}H^{25}AzO^{5}$ |
| | Codamine. . . . . . | $C^{19}H^{23}AzO^{3}$ | Narcotine. . . . . | $C^{22}H^{23}AzO^{7}$ |
| | Laudanine . . . . . | $C^{20}H^{25}AzO^{3}$ | Narcéine. . . . . . | $C^{23}H^{29}AzO^{9}$ |
| | Papavérine. . . . . | $C^{20}H^{21}AzO^{4}$ | Gnoscopine. . . . . | $C^{34}H^{36}AzO^{11}$ |
| | Laudanosine . . . . | $C^{21}H^{27}AzO^{4}$ | . . . . . . . . . . . . . . . | |
| CHÉLIDOINE. | Chélidonme . . . . | $C^{20}H^{19}Az^{3}O^{3}$ | | |
| PAPAVER RHEAS. | Rhéadine et rhéagénine . . . . . | $C^{21}H^{21}AzO^{6}$ | | |

**Alcaloïde de l'erythroxylon coca :**

Cocaïne. . . . . . $C^{17}H^{21}AzO^{4}$

**Alcaloïde des xanthophyllées :**

Pilocarpine. . . . . $C^{11}H^{16}Az^{2}O^{2}$

**Alcaloïde des physostigma :**

Eserine . . . . . . $C^{15}H^{21}Az^{3}O^{2}$. . (*Légumineuses*)

**Alcaloïde de l'érythrophléum :**

Erythrophléine . . . $C^{20}H^{27}Az^{3}O^{2}$. . (*Légumineuses*)

**Alcaloïdes des granatées :**

Pelletiérine. . . . . $C^{8}H^{13}AzO^{2}$
Iso- et pseudo-pelletiérine. . . . . . $C^{9}H^{15}AzO$
Méthylpelletiérine. . . $C^{9}H^{17}AzO$

**Alcaloïdes des strychnées :**

Strychnine. . . . . $C^{22}H^{22}Az^{2}O^{2}$ Igasurine.
Brucine. . . . . $C^{23}H^{26}Az^{2}O^{4}$ Curarine.

**Alcaloïdes du café et du cacao :**

Caféine. . . . . . . $C^{8}H^{10}Az^{4}O^{2}$
Théobromine. . . . . $C^{7}H^{8}Az^{4}O^{2}$

**Alcaloïde de l'ipécacuanha :**

Emétine. . . . . . $C^{28}H^{40}Az^{2}O^{5}$

**Alcaloïdes des cinchonées :**

Quinine. . . . . . $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}$. . (Isomères artificiels : *quinidine, quinicine*).

**Alcaloïdes des cinchonées** (*suite*) :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cinchonine. . . . . | $C^{19}H^{22}Az^{2}O$ . . | (Isomères artificiels de la cinchonine : *cinchonidine, cinchonicine*). | |
| Paricine. . . . . . | $C^{16}H^{18}Az^{2}O$ | Quinamine . . . . | $C^{19}H^{24}Az^{2}O^{2}$ |
| Paytine . . . . . . | $C^{19}H^{20}Az^{2}O$ | Conquinamine . . . | (idem) |
| Homocinchonidine. . | $C^{19}H^{22}Az^{2}O$ | Dihomocinchonine. . | $C^{38}H^{44}Az^{4}O^{2}$ |
| Hydrocinchonine. . . | $C^{21}H^{24}Az^{2}O$ | Cusconine . . . . . | $C^{23}H^{26}Az^{2}O^{4}$ |
| Dicinchonine. . . . | $C^{38}H^{44}Az^{4}O^{2}$ | Aricine . . . . . . | $C^{23}H^{26}Az^{2}O^{4}$ |

**Alcaloïdes des remigia** :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cinchonamine. . . . | $C^{19}H^{24}Az^{2}O$ | Homoquinine. . . . | $C^{19}H^{22}Az^{2}O^{2}$ |

**Alcaloïdes des solanées** :

| | |
|---|---|
| Atropine. . . . . . | $C^{17}H^{23}AzO^{3}$ |
| Hyoscyamine. . . | (idem) |
| Hyoscine. . . . . . | (idem) |

**Alcaloïde de pipéridées** :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pipérine. . . . . . | $C^{17}H^{19}AzO^{3}$ | (Pipéridine. . . . . | $C^{5}H^{11}Az$) |

**Alcaloïdes des vératrum** :

| | |
|---|---|
| Vératrine. . . . . . | $C^{37}H^{53}AzO^{11}$ |
| Cévadilline. . . . . | $C^{34}H^{53}AzO^{8}$ |
| Cévadine. . . . . . | $C^{34}H^{49}AzO^{9}$ |

**Alcaloïdes du veratrum album** :

| | | |
|---|---|---|
| Jervine . . . . . . | $C^{26}H^{45}AzO^{2}$ | Rubijérvine et Pseudojérvine. |

**Alcaloïde du colchique** :

| | |
|---|---|
| Colchicine . . . . . | $C^{17}H^{19}AzO^{5}$ |

**Autres alcaloïdes de phanérogames** :

| | | |
|---|---|---|
| Aspidospermine . . . | $C^{22}H^{30}Az^{2}O^{2}$ | du *Quebracho*. |
| Quebrachine . . . . | $C^{21}H^{25}Az^{2}O^{5}$ | du *Quebracho*. |

**Alcaloïdes des cryptogames et ptomaïnes** :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Ergotinine. . . . . | $C^{34}H^{40}Az^{4}O^{6}$ | du *Claviceps purpurea*. | |
| PTOMAÏNES. | Neuridine . . . . | $C^{5}H^{14}Az^{2}$ | Muscarine . . . . . | $C^{5}H^{13}AzO^{3}$ |
| | Méthyluramine . . . | $C^{2}H^{7}Az^{3}$ | Mydaléine . . . . . | » |
| | Cadavérine. . . . | $C^{5}H^{14}Az^{2}$ | Neurine . . . . . . | $C^{5}H^{13}AzO^{2}$ |
| | Putrescine. . . . | $C^{4}H^{12}Az^{2}$ | Choline . . . . . . | $C^{5}H^{15}AzO^{2}$ |
| | Mytilotoxine . . . | $C^{6}H^{15}AzO^{8}$ | Alcaldes de M. Pouchet. | $C^{5}H^{12}Az^{2}O^{4}$ |
| | Typhotoxine . . . . | $C^{7}H^{17}AzO^{2}$ | | $C^{7}H^{18}Az^{2}O^{6}$ |
| | Tétanine. . . . . . | $C^{13}H^{32}Az^{2}O^{4}$ | | |

A propos des alcaloïdes cadavériques ou bactériens, il est bon de remarquer ici que plusieurs n'appartiennent pas à la série aromatique.

De tous ces alcaloïdes fixes ou volatils nous n'étudierons que les plus importants, en commençant par ceux qui sont exempts d'oxygène.

## ALCALOÏDES DE LA CIGUË

Il existe dans la ciguë, le *conium maculatum* des botanistes, et dans les semences d'*ethusa cynapium*, l'une et l'autre de la famille des

*ombellifères*, plusieurs alcaloïdes remarquables et fort toxiques : la *conicine* $C^8H^{17}Az$, la *méthylconicine*, etc., alcaloïdes volatils exempts d'oxygène, ainsi que la *conhydrine* $C^8H^{17}AzO$ qui est oxygénée. Il nous suffira de dire de cette dernière qu'elle forme des cristaux blancs irisés, sublimables à 100°, fusibles à 120°,6, cristaux que l'acide phosphorique décompose en eau et en une base dénuée d'oxygène $C^8H^{15}Az$, non identique à la conicine.

## CONICINE

$C^8H^{17}Az$

La *conicine*, *conine* ou *cicutine*, est l'alcaloïde principal de la ciguë. Il en a été extrait par Giesecke en 1827. Wertheim, Kekulé et Planta, W. Hofmann, ont étudié ses dérivés et déchiffré sa constitution. Ladenburg vient d'en faire la synthèse.

**Préparation.** — Pour l'obtenir, on peut distiller avec de la potasse les semences écrasées contenues dans le fruit de la ciguë (fig. 121); la conicine est entraînée avec la vapeur d'eau à laquelle elle surnage. Mais le procédé suivant, dû à Wertheim, permet d'extraire toutes les bases, même la conhydrine. Les semences sont épuisées par de l'eau légèrement acidulée d'acide acétique ou tartrique. La liqueur, distillée dans le vide, laisse un extrait qu'on mélange de chaux ou de magnésie et qu'on traite par de l'éther. La solution éthérée, desséchée sur du carbonate de potasse sec, donne la conicine par distillation et laisse la conhydrine qui est fixe.



Fig. 121. Fruit de la ciguë.

**Propriétés.** — La conicine est un liquide limpide, incolore, oléagineux, d'une densité de 0,85 à 12°,5, d'une odeur nauseuse. Elle bout à 169°. Elle est soluble dans 100 parties d'eau et dissout elle-même le tiers de son poids d'eau. Elle se mêle à l'alcool et à l'éther. Elle est dextrogyre $[\alpha]_D = +10°.53$ (d'après Ladenburg, $= +13°,79$). La conicine se polymérise à 200°. L'air la résinifie rapidement.

C'est un alcali secondaire; elle contient, en effet, un atome d'hydrogène remplaçable par du méthyle ou de l'éthyle. L'iodure de méthylconicine que donne l'iodure méthylique, se transforme lorsqu'on le traite par la potasse en méthylconicine $C^8H^{16}(CH^3)Az$, *base tertiaire* qu'on rencontre aussi dans la ciguë. Une solution alcoolique d'iode versée dans la solution de conicine y produit un trouble qui disparaît à chaud. Il reste un iodhydrate cristallisé jaunâtre $C^8H^{17}Az,HI.I^3$.

La conicine est une base monovalente très puissante; ses sels sont neutres et cristallisés.

Le *chlorhydrate*, incolore et déliquescent, s'altère, rougit et bleuit par simple évaporation. — Le *bromhydrate* $C^8H^{17}Az,BrH$ cristallise en beaux prismes rhombiques, fusibles à 100° : de tous les sels de conicine, c'est le plus usité. — Le *chloromercurate* est un précipité jaune clair.

**Constitution de la conicine.** — W. Hofmann a montré (*Compt. rend. Acad. sc.*, t. XCVIII, p. 1235) : 1° que dans la distillation du chlorhydrate de conicine avec du zinc en poussière, il se fait une base nouvelle, la *congrine* :

$$C^8H^{17}Az = C^8H^{11}Az + 6H;$$

2° Il a prouvé d'autre part, que, cette congrine, lorsqu'on l'oxyde, donne l'*acide picolique* ou α-monocarbopyridique. Il suit de là que la congrine dérive de la pyridine par substitution d'une seule chaîne latérale, *propyle* ou *isopropyle*, en position α ou *ortho*, et que, par conséquent, la conicine, qui est à la congrine ce que la pipéridine est à la pyridine, a pour formule de constitution :

```
         CH²
        /   \
    H²C       CH²
     |         |
    H²C       CH(C³H⁷)
        \   /
         AzH
```

Les faits ont confirmé cette remarquable déduction. M. Ladenburg (*Ibid.*, t. CIII, p. 876), en traitant l'α-picoline $C^5H^3(CH^3)_2Az_1$ par l'aldéhyde, a obtenu la base $C^8H^9Az$ :

$$\underset{\alpha\text{-picoline.}}{C^5H^4(CH^3)_2Az_1} + C^2H^4O = \underset{\text{Base de Ladenburg.}}{C^5H^4 \begin{cases}(CH{=}CH{-}CH^3)_2\\ Az_1\end{cases}} + H^2O$$

Cette nouvelle base diffère de la conicine par $H^8$ en moins; or, si on la soumet à l'action de l'hydrogène naissant que produit le sodium en présence de l'alcool absolu, on obtient de la conicine $C^8H^{17}Az$ (*Ladenburg*). — Toutefois, tout en ayant les propriétés physiologiques et vénéneuses de l'alcaloïde de la ciguë, la conicine ainsi préparée par synthèse n'en a pas le pouvoir rotatoire. Mais M. Ladenburg en fait le tartrate et projette dans sa solution un minime cristal de tartrate de conicine naturelle. A son contact, de la conicine de synthèse inactive il se sépare par cristallisation un tartrate de conicine *droit*, tandis qu'un tartrate de conicine *gauche* reste à l'état de sirop. Chacun de ces deux tartrates donne lorsqu'on le traite par la potasse une conicine déviant la lumière polarisée, la première à droite, de tous points *identique à la conicine naturelle*, la seconde à gauche. M. Ladenburg est donc ainsi parvenu à produire artificiellement trois conicines, une *droite*, celle de la ciguë; une *gauche* et une *dédoublable*, renouvelant pour la conicine les belles découvertes faites autrefois par Pasteur dans ses études sur les acides tartriques *droit*, *gauche* et *racémique*.

## ALCALOÏDE DU TABAC

Le *tabac* est constitué par les feuilles séchées du *Nicotiana tabacum*. Cette plante, de la famille des solanées, fut introduite en Europe en 1518. Elle est originaire de l'Inde et du Mexique. Elle contient, à l'état de sels, un alcaloïde très vénéneux, la nicotine, entrevue par Vauquelin vers 1809, et que Posselt et Reimann obtinrent à l'état de pureté en 1828. Le *procent* de la nicotine est compris dans les feuilles sèches de tabac entre 1,5 (tabacs d'Orient) et 9 pour 100 (Lot). A côté de cette base on trouve 4 à 6 0/0 de matières albuminoïdes, pectiques et résineuses odorantes, et 7 à 8 0/0 de cellulose. La nicotine paraît exister dans le tabac à l'état de malate, d'oxalate et d'acétate, peut-être aussi unie à des acides carbopyridiques. Les feuilles contiennent de 10 à 14 0/0 d'acide malique et 1 à 2 0/0 d'acide oxalique. Les cendres s'élèvent jusqu'à 20 0/0; elles sont formées surtout de carbonate de chaux, de magnésie et de potasse, avec un peu de sulfates et de chlorures.

Lorsqu'on fume le tabac, la fumée se compose de vapeur d'*eau* tenant en suspension du *carbonate d'ammoniaque*, de la nicotine, des substances colorantes qui donnent un dépôt rouge-brun, probablement de nature pyrroliques, quinoléiques et goudroneuses, etc., le tout accompagné de deux bases vénéneuses la *collidine* et l'*hydrocollidine*, ainsi que d'*acide prussique*. Pour 100 grammes de tabac, on trouve dans la fumée environ $0^{gr},1$ de ces deux bases, et 3 à 8 milligrammes au moins de ce dangereux acide. C'est à la collidine et à l'hydrocollidine que la fumée de tabac doit en partie son arome et sa vénénosité. Elles se forment même avec le tabac privé de nicotine par l'éther, sans doute aux dépens de la destruction d'acides hydrocarbocollidines. Ces intéressantes données résultent des recherches de M. le Dr G. Le Bon.

### NICOTINE

$C^{10}H^{14}Az^2$

On prépare la nicotine en épuisant les feuilles de tabac à l'eau bouillante, évaporant l'extrait et reprenant par l'alcool à 65°. On obtient ainsi deux couches : la supérieure contient toute la nicotine, on la sépare, on évapore l'alcool, on additionne le résidu de lessive de potasse, enfin l'on agite avec de l'éther, qui s'empare de la nicotine. A cette solution éthérée l'on ajoute de l'acide oxalique en poudre. La masse sirupeuse d'oxalate qui se sépare de l'éther est redissoute, traitée par la potasse qui met la nicotine en liberté, et reprise par l'éther; celui-ci est distillé, puis maintenu à 160° pour chasser l'eau et les

impuretés; la nicotine reste. Elle est enfin rectifiée sous faible pression dans un courant d'hydrogène.

**Propriétés.** — C'est un liquide oléagineux, incolore mais brunissant rapidement à l'air, très alcalin, très caustique, d'une saveur et d'une odeur fortement vireuse. Elle est très vénéneuse. Sa densité est de 1,01 à 15°. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle bout à 245° et se décompose un peu au-dessus de cette température.

La nicotine est lévogyre $[\alpha]_D = -161°,8$ à 20°. Ses sels sont dextrogyres.

C'est une base tertiaire qui précipite presque toutes les solutions des sels métalliques sauf les alcalins et alcalino-terreux.

Un peu avant le rouge naissant, elle se détruit en donnant une collidine, une picoline, de la pyridine, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque (*Cahours* et *Etard*). On a vu plus haut que plusieurs de ces substances apparaissent dans la fumée de tabac (*Le Bon*).

La nicotine s'unit à 6 atomes d'hydrogène et donne un hexahydrure basique $C^{10}H^{20}Az^2$, peut-être un dérivé dipipérydilique. Il paraît avoir la constitution de la diamine secondaire $\begin{matrix} C^5H^9 \cdot AzH \\ | \\ C^5H^9 \cdot AzH \end{matrix}$

Le permanganate de potasse transforme la nicotine en acide nicotianique ou acide α-pyridinocarbonique $C^5H^4Az^1(CO^2H)_\alpha$ (*Laiblin*).

Par le ferricyanure de potassium, la nicotine se change en isodipyridine $C^{10}H^{10}Az^2$, isomère de la dipyridine et ne différant de la nicotine que par $H^4$.

Le sélénium détruit à chaud la nicotine en donnant une hydrocollidine $C^8H^{15}Az$.

Lès acides chlorhydrique ou iodhydrique chauffés avec la nicotine ne lui enlèvent pas de groupes alcooliques.

D'après ces réactions, l'on peut considérer la nicotine comme résultant d'une molécule de pyridine unie avec élimination de $H^6$ à une molécule de pipéridine portant la chaîne latérale $C^2H^5$ ce qu'indique le schéma :

```
          H        C²H⁵
          C        CH
        //  \     /   \
     HC       C        CH²
     |        ||       |
     HC       C        CH²
        \\  /    \    /
          Az       AzH
```

Les sels de nicotine sont fort solubles et cristallisent difficilement.

Le *chlorhydrate* $C^{10}H^{14}Az^2, 2HCl$ est blanc, assez volatil, déliquescent. Le *sulfate* et l'*azotate* cristallisent facilement. Le *chloromercurate* est insoluble. Le *chloroplatinate* est peu soluble, jaune et cristallin.

### SPARTÉINE

$C^{15}H^{26}Az^{2}$

Les fleurs de genêt (*Cytisus scoparius*) contiennent une base $C^{15}H^{26}Az^{2}$ et une substance diurétique, la *scoparine* $C^{21}H^{22}O^{10}$, l'une et l'autre découvertes par Stenhouse.

Pour obtenir la spartéine on distille l'extrait de ces fleurs traitées par l'eau légèrement acidulée, avec de la lessive de soude ; la spartéine passe vers la fin de l'opération. Elle tombe au fond de l'eau. On la déshydrate par la soude fondue, puis au contact du sodium.

Elle se présente sous forme d'une huile incolore, épaisse, très amère, très alcaline, fort peu soluble dans l'eau, d'une odeur d'aniline, douée de propriétés narcotiques et vénéneuses.

C'est une base tertiaire qui bout à 181°, d'après les uns, à 287° suivant d'autres. Ses sels cristallisent mal. Elle donne des précipités avec les acétates de plomb et le chlorure de cuivre. Son chloroplatinate est peu soluble.

### ALCALOÏDES BACTÉRIENS AROMATIQUES VOLATILS[1]

L'on a déjà vu (p. 588) que parmi les alcaloïdes aromatiques qui se forment d'une manière constante dans toute fermentation bactérienne prolongée de matières albuminoïdes, l'on a distingué :

une *hydrocollidine* $C^{8}H^{13}Az$, bouillant vers 200° ;
une *parvoline* $C^{9}H^{13}Az$ - ;
une *corindine* $C^{10}H^{15}Az$ ;
une *amidoéthylbenzine* $C^{6}H^{5}\text{-}CH \begin{smallmatrix} \nearrow CH^{3} \\ \searrow AzH^{2} \end{smallmatrix}$.

Les deux premières ont été signalées par MM. A. Gautier et Etard dans la fermentation putride de la viande de mammifères et du poisson, la troisième a été trouvée dans les chairs putréfiées par MM. Guareschi et Mosso ; la dernière par M. Nencki dans la putréfaction de la gélatine.

Il existe d'autres ptomaïnes non oxygénées. Nous dirons un mot plus loin, page 630, de celles qui sont aujourd'hui connues.

(1) La découverte de la production normale et constante d'alcaloïdes vénéneux dans la décomposition bactérienne des matières albuminoïdes est due à *A. Gautier* ; elle date de 1872. A cette même époque, Selmi, professeur à Bologne, reconnaissait bien que l'intestin des personnes ayant succombé à une mort naturelle contenait des substances qui se comportent comme des alcalis végétaux, mais il hésitait sur l'origine de ces substances, et n'affirma qu'en 1876 qu'elles provenaient de la fermentation putride des albuminoïdes. D'autres auteurs, il est vrai, Bergmann, Schmiedeberg, Zuelzer et Sonnenschein-Schwanert, etc., avaient reconnu dans quelques fermentations putrides isolées la production de corps vénéneux alcalins, Panum avait observé la toxicité des extraits putrides, mais la démonstration que la formation des alcaloïdes vénéneux aux dépens des albuminoïdes est un fait constant, et plus encore, que nos tissus forment des substances alcaloïdiques plus ou moins toxiques durant la vie normale appartient entièrement à l'auteur de cet ouvrage.

# QUARANTE-HUITIÈME LEÇON

## ALCALOÏDES DES RENONCULACÉES ET DES PAPAVÉRACÉES.

---

### ALCALIS DES ACONITS

Les alcaloïdes définis que l'on a retirés des aconits sont : l'*aconitine* $C^{33}H^{45}AzO^{12}$ qu'on trouve dans *l'aconit napel* ; la *picraconitine* $C^{31}H^{45}AzO^{10}$ substance non cristallisée extraite de la racine du même végétal ; la *japaconitine* $C^{66}H^{88}Az^{2}O^{21}$ et la *pseudo-aconitine* ou *napelline* $C^{36}H^{49}AzO^{12}$, de l'*aconitum ferox*. Cette dernière base, plus toxique encore que l'aconitine ordinaire, à peine soluble dans l'eau et la potasse, donne des sels incristallisables si l'on en excepte le nitrate. Elle n'est pas utilisée.

#### ACONITINE
$C^{33}H^{45}AzO^{12}$

Hep a retiré de l'*aconit napel* une substance non cristallisée à laquelle il donna le nom d'*aconitine*. C'est Groves, et surtout Duquesnel, qui nous ont appris à obtenir en beaux cristaux le vrai principe actif de l'aconit. Les recherches de Wright ont fait connaître les dédoublements de l'aconitine.

Après avoir épuisé la racine d'*aconit napel* par de l'alcool contenant 2 pour 100 d'acide tartrique, on évapore ce dissolvant à basse température, on ajoute de l'eau au résidu, l'on filtre, l'on agite la liqueur avec du pétrole léger, qui enlève certains principes, on reprend par l'eau et l'on précipite enfin la liqueur aqueuse par du carbonate de potasse. Le dépôt est traité par de l'éther pur ; cette solution filtrée laisse cristalliser l'aconitine, tandis que la *picraconitine* reste dans la liqueur.

L'aconitine ainsi préparée forme des tables rhombiques, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et l'eau chaude. Elle est un peu amère. Même en solutions très étendues, elle picote la langue d'une façon très caractéristique. Elle fond à 183° et s'altère à 140°. Sa réaction alcaline est faible. Elle est lévogyre.

Les alcalis la décomposent déjà partiellement à froid : à chaud, la soude alcoolique et les acides étendus la dédoublent en acide benzoïque et en une nouvelle base, l'*aconine* $C^{26}H^{39}AzO^{11}$ :

$$C^{33}H^{45}AzO^{12} + H^{2}O = C^{7}H^{6}O^{2} + C^{26}H^{39}AzO^{11}.$$

L'aconine se comporte comme un tétraphénol ; l'aconitine serait son éther monobenzoïque $C^{26}H^{35}AzO^{7}(OH)^{5}(O \cdot C^{7}H^{5}O)$.

Le chlorhydrate d'aconitine $C^{33}H^{43}AzO^{12}$, $HCl + 3H^2O$ est soluble et cristallisable. L'*azotate* est un joli sel inaltérable.

L'aconitine est vénéneuse ou très active, même à des doses de $\frac{1}{10}$ de milligramme à 1 milligramme. Elle exalte d'abord la sensibilité puis la diminue ou l'anéantit; elle respecte la contractilité de la fibre musculaire, mais agissant sur le système nerveux central, elle abolit rapidement la motricité. C'est ainsi qu'elle trouble d'abord et accélère les mouvements du cœur, puis finit par le tétaniser. Elle produit des phénomènes de suffocation et des vomissements (*Laborde*). On l'ordonne avec précaution aux doses ci-dessus indiquées dans le tic douloureux, les maladies des yeux et des oreilles. C'est un agent redoutable.

## ALCALOÏDES DES PAPAVÉRACÉES

Le latex fourni par les capsules du *Papaver somniferum* contient les alcaloïdes auxquels ce suc desséché, qui porte le nom d'opium, doit toute son activité. Nous avons donné la liste de ces alcaloïdes page 587. Mais à côté du pavot, d'autres papavéracées fournissent des alcaloïdes analogues à ceux de l'opium, que nous nous bornerons à signaler en passant, ce sont :

La *rhéadine* $C^{21}H^{21}AzO^6$ qu'Hesse a extraite du coquelicot ou *Papaver rheas*. C'est une base cristallisée, à peine soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, sans saveur et non vénéneuse : les acides minéraux la transforment en un isomère, la *rhéagenine*.

La *chélérythrine*, ou *sanguinarine*, $C^{17}H^{15}AzO^4$ retirée par Probst de la grande chélidoine, des racines du *Glaucium luteum*, de la *sanguinaire du Canada*; la *chélidonine* $C^{29}H^{17}Az^3O^3$, qui existe surtout dans la racine de la grande chélidoine ; enfin la *glaucine* et la *glaucopicrine*, alcaloïdes peu connus du même *Glaucium luteum*.

### ALCALIS DE L'OPIUM.

L'opium est le suc ou latex épaissi qui s'écoule des incisions superficielles faites aux capsules du pavot (*Papaver somniferum album*). Ce suc, déjà utilisé par les anciens (ὀπὸς, *suc*), suinte des blessures faites au pavot (fig. 122), sous la forme d'un liquide épais et blanchâtre, qui bientôt se coagule en perdant une sorte de sérum aqueux, et brunit à l'air en se desséchant. De ce suc épaissi ainsi modifié l'on fait des rouleaux ou de petits pains : c'est sous cette forme qu'il nous arrive de Perse, d'Égypte, de Smyrne, de Constantinople et de l'Inde. L'*opium de Smyrne ou d'Anatolie* est le plus actif et le plus estimé, c'est celui qui

est inscrit au *Codex*. Lorsqu'on le casse, on voit qu'il est formé de larmes blondes ou fauves agglutinées ensemble ; très rarement sa pâte est homogène. Chaque petit pain d'opium d'Anatolie est recouvert d'une feuille de pavot ou de rumex.

D'après T. et H. Smith, les bons opiums contiennent en moyenne pour cent parties environ la proportion de bases suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| *Morphine* | 10 | pour 100. |
| *Narcotine* | 6 | » |
| *Papavérine* | 1 | » |
| *Codéine* | 0,5 | » |
| *Thébaïne* | 0,15 | » |
| *Narcéine* | 0,02 | » |

Ces bases sont unies à un acide particulier, l'acide méconique $C^7H^4O^7$ (4 pour 100), ainsi qu'à l'acide lactique (1,25 pour 100) et à un peu d'acide acétique. Il existe en outre dans l'opium une trace d'autres bases plus rares que celles ci-dessus nommées ; on y trouve une subtance à fonction d'éther phénolique, la *méconine* $C^{10}H^{10}O^4$ (0,01 pour 100) ; de l'eau (10 pour 100) ; des huiles volatiles, des matières extractives, du caoutchouc, de la gomme, des sulfates de chaux et de potasse, etc. Épuisé par l'eau, il donne un extrait acide contenant la totalité de ses bases à l'état de sels solubles et représentant environ 55 pour 100 du poids de l'opium brut.



Fig. 122.
Capsule d'opium incisée avec ses larmes de latex qui formeront l'opium.

Des alcaloïdes du pavot, les uns sont calmants, soporifiques, modérateurs des réflexes ; ce sont, dans l'ordre croissant d'action : la *codéine*, la *narcéine*, la *morphine*, les autres sont toxiques, convulsivants des nerfs excito-moteurs, ce sont : la *thébaïne*, la *papavérine*, la *narcotine*. La thébaïne est toutefois beaucoup plus toxique, pour les animaux que pour l'homme ; la papavérine est peu active et n'agit qu'à des doses relativement élevées ($0^{gr},25$) chez l'homme ; la *narcotine* est à peine toxique, très légèrement convulsivante et non soporifique.

La codéine ne donne le calme et le sommeil qu'à doses élevées, supérieures chez l'homme à 15 centigrammes.

La *morphine* est la plus soporifique de toutes ces bases, mais elle produit en même temps des nausées et la perte de l'appétit.

Tel est le résumé succinct mais complet de ce que l'on sait de plus certain en ce moment relativement à l'action des bases de l'opium sur l'homme et sur les animaux. Nous n'y reviendrons pas. (*Claude Bernard ; Rabuteau.*)

## MORPHINE

$C^{17}H^{19}AzO^{3}$

L'on a dit (p. 579) comment la morphine fut préparée vers 1803 par Séguin, puis reconnue et réellement découverte comme *alcali* par Sertuerner en 1817. C'est le plus important des alcaloïdes de l'opium.

**Préparation.** — On épuise par de l'eau froide l'opium haché ou raclé, on filtre et l'on concentre l'extrait au bain-marie à consistance de sirop épais; on additionne alors d'ammoniaque juste assez pour que l'odeur de cet alcali soit sensible à l'odorat; on porte à 100 degrés et on laisse refroidir. Après 24 heures, on recueille sur un filtre le précipité qui s'est formé, on le lave à l'eau froide, puis avec précaution à l'alcool froid à 85° centésimaux. La morphine reste, mais encore mélangée d'un peu de résines et de narcotine. Pour la purifier complètement on la reprend par de l'alcool bouillant. Elle cristallise à froid, vu son peu de solubilité dans ce dissolvant, tandis que la narcotine reste dissoute dans la liqueur. On sépare cette dernière par concentration et cristallisation, ou bien par précipitation au moyen du carbonate sodique.

**Propriétés.** — La morphine est une substance incolore bleuissant le sirop de violette, cristallisant en prismes rhomboïdaux droits à facettes hémiédriques tournées à gauche. Elle est sans odeur; sa saveur est amère. L'eau froide la dissout à peine. L'eau bouillante en dissout $\frac{1}{460}$, l'alcool absolu $\frac{1}{24}$, l'alcool ordinaire froid $\frac{1}{40}$ de leurs poids. Cristallisée, elle est à peu près insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, les huiles. Elle dévie à gauche, de même que ses sels, le plan de la lumière polarisée.

Ses cristaux répondent à la formule de l'hydrate $C^{17}H^{19}AzO^{3} + H^{2}O$.

Après dessiccation à 100°, ils fondent à 120°; au delà de 200°, ils se détruisent et dégagent de la méthylamine, surtout en présence des alcalis caustiques.

C'est un alcali tertiaire : traitée par un iodure alcoolique, elle donne des iodométhylate et iodéthylate de morphine qui se comportent comme des sels d'ammoniums composés.

La morphine paraît contenir deux atomes d'hydrogène très instables qui lui confèrent un remarquable pouvoir réducteur. Sous son influence l'acide iodique sec est désoxydé et l'iode mis en liberté; le chlorure d'or est réduit; une solution de perchlorure de fer passe à l'état de protochlorure et la liqueur se colore en bleu ou en vert, réaction qui est caractéristique. Si l'on ajoute successivement à une solution étendue de morphine un peu de perchlorure de fer, puis une goutte de ferricyanure de potassium, il se fait du bleu de Prusse. Il se produit dans ces divers

cas, et mieux encore si l'on traite une solution de chlorhydrate de morphine par de l'azotite d'argent, une base nouvelle, la *déhydromorphine*, qui, suivant Hesse et Donath, a pour formule $C^{17}H^{17}AzO^{3} + 1,5\,H^{2}O$ (*oxymorphine, oxydimorphine, pseudomorphine* des anciens auteurs). Cette base est apte elle-même à se déshydrogéner en se colorant en vert par les sels ferriques.

Chauffée, au contraire, avec des réducteurs (10 fois son poids de zinc en poudre) la morphine donne du phénanthrène $C^{14}H^{10}$, de la triméthylamine, de la pyridine, du pyrrol $C^{4}H^{5}Az$ (*von Gerichten et Schroetter*).

La morphine possède un oxhydrile phénolique. En effet, elle s'unit aisément aux alcalis et se dissout même dans les bases alcalino-terreuses en formant de vrais morphinophénates : celui de potassium a pour formule $C^{17}H^{18}KAzO^{3} + 3H^{2}O$.

Chauffée avec un excès d'acide chlorhydrique, la morphine perd, vers 140°, les éléments de l'eau et se transforme en *apomorphine* $C^{17}H^{17}AzO^{2}$, ou mieux $C^{34}H^{34}Az^{2}O^{4}$ (Voir plus loin). L'acide sulfurique donne de la *tri-* et *tétramorphine*, polymères de la morphine et de l'*apomorphine*.

Chauffée avec de l'anhydride acétique, la morphine se transforme en acétyl- et diacétylmorphine, ainsi qu'en acétyldimorphine.

**Sels.** — *Les sels de morphine* sont solubles dans l'alcool et dans l'eau, mais non pas dans l'éther. Les plus usuels sont :

Le *chlorhydrate* $C^{17}H^{19}AzO^{3}, HCl + 3H^{2}O$. Il se dissout dans 20 parties d'eau froide et 6 parties d'alcool froid. Il forme une masse feutrée cristalline. Il constitue la meilleure des préparations médicinales de morphine.

Le *sulfate* $(C^{17}H^{19}AzO^{3})^{2}SO^{4}H^{2} + 5\,H^{2}O$, sel soluble dans 2 parties d'eau froide.

L'*acétate* $C^{17}H^{19}AzO^{3},C^{2}H^{4}O^{2}+2\,H^{2}O$, qui n'est soluble que dans 17 parties d'eau froide ; il perd aisément une partie de son acide. En somme c'est un sel dont on ne saurait conseiller l'emploi.

**Caractères et constitution de la morphine.** — La coloration bleue ou verte que fait naître le perchlorure de fer dans les sels de morphine ; la mise en liberté de l'iode lorsqu'on la broie à sec avec l'acide iodique, iode facile à caractériser ensuite en ajoutant un peu d'eau et d'empois d'amidon qui bleuit fortement ; la réduction du chlorure d'or à chaud, caractérisent bien la morphine.

Si l'on verse sur de la morphine de l'acide nitrique concentré, il se produit une coloration rouge de sang qui passe peu à peu au jaune clair.

La constitution de la morphine n'est pas encore suffisamment éclaircie ; toutefois la formation du phénanthrène et de la phénanthraquinoline par sa distillation avec la poudre de zinc, démontrent que la

morphine contient le groupement suivant, apte à donner naissance au phénanthrène :

```
   H   H          H  OH
   C — C          C = C
  //     \\      /     \
HC         C — C         Az
  \       /      \\     //
   C = C          C — C
   H     \       /    H
           C = C
           H   H
```

D'autres considérations permettent d'établir que l'oxhydrile OH, dont l'existence dans la morphine est démontrée par les fonctions phénoliques de cet alcaloïde, est directement uni au noyau pyridique ainsi que nous l'indiquons dans notre schéma. Le reste de la molécule doit être complété par additions de radicaux hydrocarbonés en $C^2$ et $C^3$ appliqués autour de cet édifice. Il existe dans la morphine certainement deux et probablement quatre anneaux $CH^2$ faisant partie des hexagones benziques.

### APOMORPHINE

$C^{17}H^{17}AzO^2$

On a vu plus haut comment l'*apomorphine* dérive de la *morphine*. Elle se présente sous forme d'une poudre amorphe qui se colore en gris verdâtre à l'air. Elle est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Son *chlorhydrate* $C^{17}H^{17}AzO^2,HCl$ est incolore. Les solutions aqueuses de ce sel verdissent et s'altèrent rapidement.

Cet alcali artificiel est doué de propriétés émétiques. Les doses vomitives sont comprises entre 5 et 10 milligrammes de chlorhydrate en injections sous-cutanées. Leur effet est très rapide.

### CODÉINE ou MÉTHYLMORPHINE

$C^{18}H^{21}AzO^3$ ou $C^{17}H^{18}Az\text{-}OCH^3$

Cette base, découverte par Robiquet, fut étudiée par Anderson, Wright et Mathiessen, E. Grimaux. Ces trois derniers auteurs ont établi que la codéine est une méthylmorphine. Wright et Mathiessen ayant montré que lorsqu'on traite la codéine par l'acide chlorhydrique elle donne, comme la morphine, de l'apomorphine mais dans ce cas *accompagnée de chlorure de méthyle*, Grimaux pensa que cette base présentait avec la morphine les mêmes relations que le phénate de méthyle avec le phénol. En effet, dissolvant de la morphine dans de l'alcool sodé et faisant bouillir avec de l'iodure de méthyle, il obtint la codéine; celle-ci ne peut donc être que l'éther phénolique de la morphine.

La codéine s'extrait de la manière snivante : on traite par le chlorure calcique la macération d'opium concentrée; le méconate de calcium se précipite, tandis que les chlorhydrates des alcaloïdes restent en solution.

On évapore la liqueur à cristallisation; les cristaux qui se déposent sont dissous dans l'eau bouillante et traités par de l'ammoniaque en excès. La morphine se précipite alors et la codéine reste en dissolution; l'on concentre et par addition de potasse on précipite la codéine.

**Propriétés.** — Elle cristallise de sa solution éthérée en octaèdres à base rectangle, fusibles à 150°. Si l'éther est aqueux, ces cristaux répondent à la formule $C^{18}H^{21}AzO^3 + H^2O$. Elle est soluble dans le chloroforme, beaucoup moins dans la benzine. Elle se dissout bien dans l'ammoniaque, mais non dans la potasse. L'eau à 15° en dissout la 80ᵉ partie de son poids.

Elle est lévogyre. A 15° et dans l'alcool à 97°, l'on a $[\alpha]_D = -135°,8$.

C'est un alcali tertiaire assez puissant, bleuissant le tournesol, précipitant les solutions de plomb, de cuivre, etc.

A chaud, les acides sulfurique et phosphorique transforment la codéine en *di- tri-* et *tétracodéines polymères*.

L'acide chlorhydrique forme d'abord avec elle une sorte d'éther, la *chlorocodide* $C^{18}H^{19}(HCl)AzO^2$ qui, par l'eau à 140° reproduit ses générateurs :

$$C^{18}H^{19}(HCl)AzO^2 + H^2O = C^{18}H^{21}AzO^3 + HCl.$$

mais un excès d'acide chlorhydrique donne à chaud, comme on l'a dit, du chlorure de méthyle, de l'apomorphine et de l'eau.

L'acide iodhydrique change la codéine en une base iodée.

La codéine ne réduit pas l'acide iodique. Le chlore, le brome donnent des dérivés de substitution. L'iode en solution alcoolique précipite une *triiodocodéine* $C^{18}H^{21}AzO^3[I^3]$ qui peut former de beaux cristaux.

A 170° le chlorure de zinc transforme le chlorhydrate de codéine, en chlorhydrate d'apocodéine $C^{18}H^{19}AzO^2,HCl$.

L'acide sulfurique contenant un peu de fer se colore en bleu par la codéine. Le *réactif de Fröhde* donne avec elle une coloration d'un vert brun passant au bleu indigo.

Les sels de codéine sont neutres et assez stables. Le *chlorhydrate* $C^{18}H^{21}AzO^3,HCl + 2H^2O$ forme des aiguilles courtes, solubles dans 20 parties d'eau à 15°. Le *sulfate* $(C^{18}H^{21}AzO^3)^2,SO^4H^2 + 5H^2O$ est soluble dans 30 parties d'eau froide.

## NARCÉINE

$$C^{23}H^{29}AzO^9 + 2H^2O$$

Pelletier découvrit la narcéine dans les eaux mères de la morphine : additionnées d'ammoniaque, elles laissent précipiter la narcotine, la thébaïne, et quelques résines ; la narcéine demeure en dissolution. On précipite la liqueur par l'acétate de plomb, on filtre, on enlève l'excès de plomb au filtratum et l'on concentre à pellicule : la narcéine cristallise bientôt.

Cette base forme de longues aiguilles soyeuses qui perdent leur eau de cristallisation à 100°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle fond, d'après Hesse, à 145°.

Oxydée par l'acide chromique, la narcéine donne de l'acide carbonique, de la méthylamine et de l'acide hémipinique $C^{10}H^{10}O^{6}$.

L'iode colore la narcéine en bleu en s'unissant à elle. L'acide sulfurique la dissout ; la liqueur rouge à froid devient verte à chaud.

Le *chlorhydrate de narcéine* $C^{23}H^{29}AzO^{9},HCl$ est très soluble dans l'eau et l'alcool. Il précipite par le *sublimé corrosif*.

## NARCOTINE

$C^{22}H^{23}AzO^{7}$

C'est une base faible dont les sels se dissocient dans l'eau. Elle fut isolée en 1802 par Derosne (d'où son premier nom de *sel de Derosne*) puis étudiée par Pelletier et Robiquet.

On l'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique le marc d'opium épuisé à l'eau froide, étendant d'eau et précipitant par le carbonate sodique ; on prive ce précipité d'un peu de papavérine en le reprenant par de l'eau bouillante additionnée d'acide oxalique qui ne dissout point cette dernière base, précipitant la liqueur par l'ammoniaque et faisant cristalliser la narcotine dans l'alcool.

Elle se présente en aiguilles orthorhombiques insolubles dans l'eau froide. Cent parties d'alcool bouillant à 85° centésimaux en dissolvent 5 parties. Elle est lévogyre $[\alpha]_D = -207°,35$. Ses sels sont dextrogyres.

Elle fond à 170° et se solidifie à 130 degrés. A 220°, elle se décompose en triméthylamine et acide hémipinique $C^{10}H^{10}O^{6}$. Elle se dissout abondamment dans la potasse alcoolique.

Chauffée à 100° avec de l'eau, elle se dédouble en *méconine* $C^{10}H^{10}O^{4}$ et *cotarnine* $C^{12}H^{13}AzO^{3}$ :

$$C^{22}H^{23}AzO^{7} = C^{10}H^{10}O^{4} + C^{12}H^{13}AzO^{3}.$$

Un dédoublement analogue se produit sous l'influence de l'oxydation : elle se transforme en acide *opianique* et en acide *cotarnique*

$$C^{22}H^{23}AzO^{7} + O = C^{10}H^{10}O^{5} + C^{12}H^{13}AzO^{3}.$$

Méconine. Acide opianique. Cotarnine.

Par les agents d'hydratation : acides aqueux, bases diluées, etc., elle se dédouble en acides opianique et hydrocotarnine.

Si l'on tient compte de la constitution connue de l'acide opianique qui est un acide diméthoxyvanillique :

$$C^{6}H^{2} \begin{cases} (OCH^{3})^{2} \\ CHO \\ CO^{2}H \end{cases}$$

et de celle de l'hydrocotarnine qui doit s'écrire $[C^{11}H^{12}(CH^3)O^3] \equiv Az$, puisque c'est une base tertiaire que les acides dédoublent en acide hydrocotarnique et méthylamine, l'on voit que la narcotine répond à la formule :

$$\left.\begin{array}{r}(CH^3O)^2 \\ CHO \\ Az \equiv C^{11}(CH^3)O^3H^{11}-CO-\end{array}\right\} C^6H^2.$$

D'après cette constitution elle doit perdre successivement par l'acide iodhydrique $2CH^3$, et peut-être $3CH^3$, à l'état de $CH^3I$. C'est ce qui a lieu en effet; le remplacement de ces $3CH^3$ par H donne naissance à trois nouvelles bases homologues de la narcotine qui sont liées à cet alcaloïde de la façon suivante :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C^{19}H^{14}(CH^3)^3AzO^7$ | ou | $C^{22}H^{23}AzO^7$ | *Narcotine.* |
| $C^{19}H^{15}(CH^3)^2AzO^7$ | ou | $C^{21}H^{21}AzO^7$ | *Nornarcotine diméthylée.* |
| $C^{19}H^{16}(CH^3)AzO^7$ | ou | $C^{20}H^{19}AzO^7$ | *Nornarcotine monométhylée.* |
| $C^{19}H^{17}AzO^7$. . . . . | | $C^{19}H^{17}AzO^7$ | *Nornarcotine.* |

Ces observations confirment la formule de constitution ci-dessus.

En présence de l'acide nitrique fumant, la narcotine se colore en rouge de sang, se boursoufle et s'enflamme.

Le réactif de Fröhde, de même que l'eau de chlore, la colorent en vert.

## PAPAVÉRINE

$C^{20}H^{21}AzO^4$

Elle a été découverte par Merck, et étudiée par Anderson, mais surtout par Goldschmidt qui en ont fixé la formule et la constitution. (*Bull. soc. chim.*, t. XLV, p. 860 et XVLI, p. 636.)

Elle forme de beaux cristaux orthorhombiques, fusibles à 147-148°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant. Par l'acide sulfurique concentré elle se colore à chaud en violet.

Le *chlorhydrate de papavérine* $C^{20}H^{21}AzO^4,HCl$ est en cristaux clinorhombiques, fusibles à 220°.

La papavérine donne par son oxydation la *papavéraldine* $C^{20}H^{21}AzO^5$, en même temps qu'il se fait de l'*acide papavérique* $C^{16}H^{13}AzO^7$, ainsi que les produits de dédoublement de cet acide, savoir : acides diméthoxyl-cinchonique, hémipinique et vératrique. L'action de l'acide iodhydrique sur la papavérine démontre enfin qu'elle contient 4 groupes $OCH^3$.

En tenant compte de ces diverses réactions, Goldschmidt attribue à la papavérine la constitution :

```
     CH   H          CH³O   OCH³
     C  =  C           C  —  C
    /       \         //      \\
 HC          C  —  C           Az
   \\       //      \         /
     C  —  C          C  =  C
  CH³O    OCH³       /        \
                   HC          CH
                     \\       //
                       C  —  C
                       H     H
```

L'acide papavérique serait d'après le même auteur représenté par :

```
     H    COH          H     H
     C  =  C           C  —  C
    /       \         //      \\
 HC          C  —  C           Az
   \\       //      \         /
     C  —  C          C  =  C
  CH³O    OCH³      HO²C     CO²H
```

## THÉBAÏNE

$C^{19}H^{21}AzO^{3}$

La thébaïne a été découverte par Thiboumery et étudiée par Pelletier. Pour l'obtenir, l'extrait d'opium est traité par un lait de chaux, le précipité lavé à l'eau est repris par l'alcool bouillant ; le résidu de l'évaporation de cet alcool est épuisé par l'éther qui dissout la thébaïne.

Cette base forme des tables quadratiques à éclat nacré, fusibles à 193°, insolubles dans l'eau et la potasse, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Elle est lévogyre $[\alpha]_D = -218°,6$. L'acide chlorhydrique fort la transforme en un isomère, la *thébénine*, dont les sels cristallisent bien.

Le *chlorhydrate de thébaïne* $C^{19}H^{21}AzO^{3},HCl + H^{2}O$ se dissout à 11° dans 15 parties d'eau. Les chloroplatinate, chloraurate et chloromercurate sont insolubles. La thébaïne est très vénéneuse.

## RHÉADINE

$C^{21}H^{21}AzO^{6}$

C'est l'alcaloïde de coquelicot (*Papaver rheas*) ; on le trouve aussi dans le pavot. Hesse la prépare en faisant un extrait aqueux de coquelicot, concentrant, ajoutant du carbonate sodique et agitant avec de l'éther qui s'en empare ainsi que d'un peu de thébaïne.

La rhéadine se présente en petits cristaux presque insolubles dans l'éther, la benzine, l'eau et l'alcool. Ses sels sont insapides et non vénéneux. Elle fond à 232°. Elle se transforme en un isomère, la *rhéagénine*, sous l'influence des acides minéraux dilués qui, lorsqu'ils sont plus concentrés, la colorent en rouge pourpre.

---

# QUARANTE-NEUVIÈME LEÇON

ALCALOÏDES DES LINACÉES, DES RUTACÉES, DES LÉGUMINEUSES; DU GRENADIER, DU JABORANDI, DES STRYCHNÉES.

## ALCALOÏDES DE L'ÉRYTHROXYLON COCA

L'*Erythroxylon Coca* est un petit arbrisseau de la famille des linacées qui prospère dans les régions humides des Andes du Pérou et des pays voisins. Ses feuilles, aromatiques et amères, sont employées par les habitants du pays comme masticatoires pour supporter quelque temps la fatigue sans recourir aux aliments. Elles fournissent deux alcaloïdes: l'un l'*hygrine*, peu connu, volatil, et probablement non oxygéné; l'autre la *cocaïne* fort important, utilisé comme anesthésique local, en particulier dans la pratique des maladies des yeux.

### COCAÏNE

$C^{17}H^{21}AzO^4$

On épuise avec de l'eau tiède les feuilles de Coca, l'on précipite cette solution par de l'extrait de saturne, on filtre, on enlève à la liqueur l'excès de plomb par addition ménagée de sulfate de soude, on filtre encore et l'on ajoute du carbonate sodique qui précipite la cocaïne. On la redissout par agitation avec de l'éther. L'évaporation du dissolvant donne la cocaïne qu'on purifie ensuite en faisant cristalliser son chlorhydrate. Un kilogramme de feuilles de Coca fournit environ 2 grammes d'alcaloïde.

La cocaïne est en prismes incolores, fusibles à 98°, faiblement solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, encore plus dans l'éther. A l'exception du chlorhydrate $C^{17}H^{21}AzO^4,HCl$, ses sels sont difficilement cristallisables.

D'après Lossen, sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, la cocaïne se dédouble en acide benzoïque, alcool méthylique et une nouvelle base, l'*ecgonine* $C^9H^{15}AzO^3$:

$$C^{17}H^{21}AzO^4 + 2H^2O = C^7H^6O^2 + CH^4O + C^9H^{15}AzO^3.$$

Suivant G. Calmels et E. Gossin (*Compt. rend. Acad. sc.* t. C, p. 1143), l'ecgonine et l'isotropine $C^8H^{15}AzO$ dérivent de l'éthyltétrahydropyridine. L'isotropine étant la *métholéthyltétrahydropyridine*, l'ec-

gonine répond à la formule d'une méthol-éthyltétrahydropyridine-carbonique :

```
              H-C-OCH³
             /    \
         H²C        CH
           |        ||
  CO²H >C           CH
     H     \      /
             Az-C²H⁵
```

La cocaïne serait un benzoyl-méthol-éthyltétrahydropyridine-carbonate méthylique représenté par le schéma :

```
                   H-C-OCH³
                  /    \
         H  >C            CH
    C⁷H⁵O         |        ||
  CH³-CO²) >C             CH
         H     \      /
                 Az-C²H⁵
```

Confirmant les observations de Lossen et de Calmels, W. Merck a depuis montré qu'on pouvait reproduire, en effet, la cocaïne en chauffant l'ecgonine à 100° avec un mélange d'iodure de méthyle et d'anhydride benzoïque.

## ALCALOÏDES DES XANTOPHYLLÉES

Le jaborandi (*Pilocarpus pennatifolius* de la famille des *Rutacées*), arbuste du Brésil méridional, contient dans ses feuilles, tiges et écorces un principe doué de propriétés sialagogues et sudorifiques énergiques. En 1875, M. Biasson et M. E. Hardy en retirèrent un alcaloïde, auquel ce dernier, qui l'obtint le premier à l'état de pureté, donna le nom de *pilocarpine*. Il est accompagné d'un isomère mal connu, la *jaborine* $C^{11}H^{16}Az^2O^2$ que nous n'étudierons pas ici.

### PILOCARPINE

$C^{11}H^{16}Az^2O^2$

Les feuilles de jaborandi sont épuisées par de l'alcool additionné de 8 millièmes d'acide chlorhydrique : l'alcoolature est distillée et le résidu repris par l'eau. Cette solution alcalinisée par l'ammoniaque est agitée avec du chloroforme qui s'empare des bases. On chasse le chloroforme et l'on sature exactement l'extrait par de l'acide nitrique. Par concentration il cristallise un nitrate très impur ; on le lave à l'alcool absolu froid, on le redissout dans l'alcool bouillant et on le fait recristalliser. On en sépare ensuite la base par addition d'alcalis.

C'est un liquide épais, incolore, hygroscopique, soluble dans l'eau, l'alcool, et le chloroforme. Il est dextrogyre : en solution chloroformique l'on a $[\alpha]_D = +127°$.

Le *chlorhydrate* et l'*azotate de pilocarpine* sont bien cristallisés.

Par l'acide nitrique fumant, la pilocarpine s'oxyde et se transforme en *jaborandine* $C^{10}H^{12}Az^2O^3$, alcali que l'on a aussi signalé dans le *piper Jaborandi villosa* (*Chastaing*).

Les acides en hydratant la pilocarpine donnent de la *pilocarpidine* $C^{10}H^{14}Az^2O^2$ et de l'alcool méthylique :

$$C^{11}H^{16}Az^2O^2 + H^2O = C^{10}H^{14}Az^2O^2 + CH^4O.$$

Par ébullition avec l'eau la pilocarpine se dédouble en triméthylamine, et acide pyridine-lactique :

$$C^{11}H^{16}Az^2O^2 + H^2O = Az(CH^3)^3 + C^5H^4Az-C(OH)\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CO^2H \end{matrix}$$

De ces considérations MM. E. Hardy et O. Calmels déduisent pour la pilocarpidine la constitution : $C^5H^4Az_\beta-C\begin{matrix} \diagup CO^2H \\ - Az(CH^3)^2 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$

et enfin pour la pilocarpine la formule : $C^5H^4Az_\beta-C\begin{matrix} \diagup CO^2 \\ - \overset{|}{Az}(CH^3)^3. \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$

Pour plus de détails voir *Compt. rend. Acad. sc.*, t. CII, p. 1116. 1251 et 1562[1].

## ALCALOÏDES DES LÉGUMINEUSES

Les légumineuses fournissent un assez grand nombre d'alcaloïdes. mais fort peu servent aux usages médicamenteux. Ces bases sont : la *lupinine* des lupins, la *spartéine* du *sparticum scoparium* (alcaloïde exempt d'oxygène que nous avons étudié p. 593), la *cytisine* du *cytisus labuurnum;* la *vicine* du *vicia sativa* ; et dans les légumineuses étrangères, l'*érythrophléine*, poison du cœur retiré par MM. Gallois et Hardy de l'*érythrophleum guineense*, et l'*ésérine* alcaloïde de la fève de Calabar. Nous ne parlerons que de ce dernier, le plus important de tous.

### ÉSÉRINE ou PHYSOSTIGMINE

$C^{15}H^{21}Az^3O^2$

M. Vée l'a isolée à l'état cristallisé, de la fève de Calabar (*Physostigina venenosum*) qui en contient environ un millième.

L'extrait alcoolique de fève de Calabar additionné de carbonate sodique est agité avec de l'éther qui dissout l'ésérine. Par évaporation du dissolvant la base cristallise en tables rhombiques fusibles à 69°, un peu

(1) C'est après ce remarquable travail que O. Calmels est mort misérablement à l'âge de 28 ans.

›lubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le *sulfate*, amorphe ou ristallisé, est le sel le plus employé en médecine.

L'ésérine jouit de propriétés opposées à celle de l'atropine. Elle con- :acte la pupille.

## ALCALOÏDES DE L'ÉCORCE DE GRENADIER

Les alcaloïdes de l'écorce, tige et racine de grenadier (famille des ·*ranatées*) ont été découverts par M. Tanret. Le principal est la *pel- ›tiérine* $C^8H^{15}AzO$; à côté de cette base existent trois autres alcaloïdes noins importants, peu ou pas employés, l'*isopelletiérine* $C^8H^{15}AzO$, iquide bouillant à 125° environ, la *pseudopelletiérine* $C^9H^{15}AzO$, base cris- allisée, et légèrement volatile, très soluble dans l'eau, et la *méthylpel- ›tiérine* $C^9H^{17}AzO$, liquide, soluble dans l'eau, bouillant à 215°.

On les isole par la méthode suivante : l'écorce de grenadier réduite n poudre, mélangée d'un lait de chaux épais, est épuisée par l'eau ; la iqueur est à plusieurs reprises agitée avec du chloroforme, que l'on raite à son tour par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique tendu qui enlève les quatre alcaloïdes. Cette solution alcalinisée par e bicarbonate de soude en excès, puis agitée de nouveau avec du chlo- oforme, cède à ce dissolvant la *méthyl-* et la *pseudopelletiérine*. ،e liquide résiduaire d'où ces bases ont été extraites, additionné de ›otasse et encore épuisé par le chloroforme, fournit enfin la *pelletiérine* t l'*isopelletiérine*.

La *pelletiérine* $C^8H^{15}AzO$, est une base liquide, incolore, soluble dans !0 parties d'eau, et en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. :lle bout à 195° en se décomposant en partie. Elle est très alcaline. Son ›ouvoir rotatoire à droite est de $[\alpha]_D = +8°$.

Elle se résinifie très rapidement à l'air en s'oxydant.

C'est un tœnifuge puissant. On l'emploie à l'état de tannate à la dose le un demi-gramme.

## ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES

En 1818 Pelletier et Caventou découvrirent deux alcaloïdes, la *stry- ·hnine* et la *brucine*, dans diverses espèces du genre *strychnos*, famille les *loganiacées* fort rapprochée de celle des *rubiacées*. Ils retirèrent ces leux végétaux des semences du *strychnos nux vomica* ou noix vomi- jue, de celles du *strychnos Ignatii* ou fève de Saint-Ignace, de l'écorce lu *vomiquier* ou *fausse angusture*, du bois de couleuvre racine du :*trychnos colubrina*, etc. Ces mêmes bases ont été depuis retrouvées lans l'*upas tieuté* extrait préparé avec l'écorce du *strychnos tieuté* qui ·ert à empoisonner les flèches des sauvages.

De ces diverses matières premières la fève de Saint-Ignace est la plus chargée en strychnine. L'écorce de fausse angusture ne contient guère que de la brucine. A côté de la *strychnine* et de la *brucine* on a signalé dans ces végétaux une ou plusieurs bases plus solubles qu'elles, mais sans importance, les *igasarines* qui restent dans les eaux mères de ces deux alcaloïdes. Enfin du *curare*, extrait de diverses strychnées fabriqué par les Indiens pour empoisonner leurs flèches, on a extrait la *curarine* $C^{40}H^{15}Az$ (*Preyer*) et la base $C^{18}H^{35}Az$ (*Sachs*), alcaloïdes amers, non cristallisés, mal connus, dont nous ne nous occuperons pas.

### STRYCHNINE

$C^{21}H^{22}Az^2O^2$

**Préparation.** — On râpe la noix vomique ou la fève de Saint-Ignace et on épuise sa poudre par de l'eau chargée d'un demi-centième d'acide sulfurique. On concentre à consistance de sirop et reprend par 5 à 6 volumes d'alcool à 90° centésimaux ; on ajoute à la liqueur un peu d'acétate de plomb, on filtre et l'on chasse l'alcool par distillation. Du résidu repris par l'eau l'on précipite les alcaloïdes par la chaux. Ce précipité est traité par l'alcool bouillant qui laisse par refroidissement cristalliser la strychnine et retient la brucine dissoute.

**Propriétés.** — La strychnine cristallise en octaèdres rectangulaires droits, solubles dans 7000 parties d'eau à 19° et dans 1200 parties d'alcool ou d'éther. Elle bout vers 270° sous une pression de 5 millimètres. Elle est fusible à 284°. Sa saveur est d'une amertume excessive, très désagréable, comme métallique. Elle est encore sensible à la dose de un milligramme par litre ; de là son emploi pour falsifier les bières. Sa solution est lévogyre $[\alpha]_r = -132°$ (*A. Bouchardat*). Ce pouvoir rotatoire varie beaucoup avec le dissolvant employé..

C'est un alcali tertiaire : on connaît les *iodures de méthyl-* et *d'éthyl-strychnium* $C^{21}H^{22}AzO^2,CH^3I$ et $C^{21}H^{22}AzO^2,C^2H^5I$.

Oxydée par l'acide azoteux, la strychnine donne en absorbant de l'eau, de l'*oxystrychnine* $C^{21}H^{28}Az^2O^6$ et de la *dioxystrychnine* $C^{21}H^{28}Az^2O^7$ (*Schutzenberger*) ; par le permanganate de potasse il se fait de l'acide strychnique $C^{11}H^{15}AzO^4$. dont le sel de calcium dégage un peu de scatol lorsqu'on le distille. On examinera plus loin, en parlant de la *brucine*, le principal produit de l'oxydation de la strychnine, l'alcali $C^{16}H^{18}Az^2O^4$.

Traitée par un excès d'acide nitrique fumant, elle donne du nitrate de dinitrostrychnine dont on peut précipiter par l'ammoniaque la base nitrée $C^{22}H^{20}(AzO^2)^2Az^2O^2$,. Les réducteurs transforment ce corps en *diamido-strychnine* $C^{22}H^{20}(AzH^2)^2Az^2O^2$ (*Hanriot*).

Le chlore et le brome donnent des *strychnines* trichlorées ou tribromées si peu solubles que cette réaction convient pour reconnaître la

strychnine. L'iode forme directement l'iodostrychnine $C^{21}H^{22}Az^2O^2[I^2]$.

Les sels de strychnine cristallisent facilement. Le *sulfate neutre* $(C^{21}H^{22}Az^2O^2)^2SO^4H^2+5H^2O$ (et $+nH^2O$) est soluble dans 9 à 10 parties d'eau froide. Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{22}Az^2O^2)^2,2HCl+3H^2O$ forme des aiguilles très déliées, groupées en mamelons. Il est neutre aux papiers et plus soluble dans l'eau que le sulfate. Les *chloroplatinates* et *chloromercurates* sont insolubles.

**Caractères distinctifs.** — Lorsqu'on ajoute à de la strychnine une trace de bioxyde de plomb, de prussiate rouge ou mieux de bichromate de potasse, et une goutte d'acide sulfurique ordinaire, on obtient une belle coloration bleue passant rapidement au violet, au rouge, enfin au jaune. Cette réaction n'a plus lieu en présence de la brucine; la morphine et la quinine l'entravent aussi, remarque importante dont il faut tenir compte en toxicologie (*Hanriot*).

Au contact de l'acide iodique, la strychnine se colore en violet et met de l'iode en liberté.

La solution d'iode dans l'iodure de potassium précipite des flocons dans une solution de strychnine au 20 000^e. L'acide tannique cesse de précipiter la solution au 40 000^e.

Nous dirons quelques mots de la constitution de la strychnine après avoir fait l'étude de la brucine.

## BRUCINE

$C^{23}H^{26}Az^2O^4$

**Caractères.** — La brucine accompagne généralement la strychnine; elle s'extrait des eaux mères de la préparation de cette dernière base.

Elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, effleurissables, répondant à la formule $C^{23}H^{26}Az^2O^4+4H^2O$. Elle se dissout dans 850 p. d'eau froide; elle est fort amère, soluble dans l'alcool et le chloroforme, mais non dans l'éther, le pétrole ou les alcalis. Elle est lévogyre.

Les acides minéraux la dissolvent et donnent des sels bien cristallisés. Le *chlorhydrate* $C^{23}H^{26}Az^2O^4,HCl$ forme des houppes cristallisées assez solubles. Lorsqu'il est bien privé de strychnine il jouit de propriétés à peine toxiques.

**Constitution de la brucine et de la strychnine.** — La brucine est un dérivé métoxylé. En effet, traitée par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, elle laisse passer à la distillation de l'acide formique et de l'alcool méthylique (*Laurent; Gerhardt; Baumert*).

Oxydée par un mélange d'acide chromique et sulfurique, elle donne, d'après Hansen, un nouvel alcali $C^{16}H^{18}Az^2O^4$, fusible à 285°, lequel, chauffé avec l'acide chlorhydrique, dégage du chlorure de méthyle. Ce même dérivé

$C^{16}H^{18}Az^2O^3$ se produit aussi quand on soumet la strychnine à cette réaction. Il en résulte que la strychnine et la brucine renferment toutes les deux le radical correspondant au groupe $C^{16}H^{18}Az^2O^3$, et qu'elles ne diffèrent que par les deux restes que détruit l'oxydation, savoir : $C^5H^4$ dans le cas de la strychnine, et $C^7H^8$ dans celui de la brucine. Le reste $C^5H^4$, enlevé à la strychnine, paraît pyridique ; la substitution de deux groupes *métoxyle* dans ce reste et son union au groupe $C^{16}O^{18}Az^2O^3$ conduiraient à la brucine, qui ne serait par conséquent qu'une strychnine dimétoxylée $C^{16}H^{17}\left(C^5H^3 < \begin{matrix} OCH^3 \\ OCH^3 \end{matrix}\right) Az^2O^2$ (*A. Shenstone ; Hansen*).

**Recherche de la strychnine et de la brucine.** — L'extrait fait à 50° des matières suspectes traitées par l'eau acidulée d'acide tartrique est desséché dans le vide, épuisé par de la benzine, traité par l'ammoniaque en léger excès et de nouveau épuisé par le même hydrocarbure. La benzine évaporée laisse les deux bases qu'on purifie, et qu'on peut caractériser comme il a été dit ci-dessus.

La brucine est remarquable par la belle coloration rouge qu'elle prend lorsqu'on la touche avec l'acide nitrique. Cette coloration passe au violet au contact du chlorure stanneux.

---

# CINQUANTIÈME LEÇON

## ALCALOÏDES DES RUBIACÉES.

L'importante famille des *Rubiacées* contient un grand nombre de plantes utiles à la matière médicale. Beaucoup de ses genres fournissent des alcaloïdes précieux. Nous nous occuperons ici des plus importants.

A. — Dans la *sous-famille* des **Cofféacées :** 1° le café, qui donne la *caféine* ou *théine*, que produisent aussi le *thé*, le *Paullinia sorbilis* et quelques autres végétaux qui n'appartiennent pas à cette famille. Nous rapprocherons de la caféine son homologue inférieur, la *théobromine*, provenant du cacao (*Malvacées*) ; — 2° l'*ipécacuanha*, qui donne l'*émétine*.

B. — Dans la *sous-famille* des **Cinchonées :** 1° les *Quinquinas* ou *Cinchonas*, qui fournissent la *quinine*, la *cinchonine* et beaucoup d'autres bases précieuses ; — 2° les *Remigia*, qui donnent la *cinchonamine* et l'*homoquinine*.

## CAFÉINE ET THÉOBROMINE

$C^8H^{10}Az^4O^2$ . . . $C^7H^8Az^4O^2$

**Caféine.** — La *caféine* ou *théine* a été découverte par Robiquet et Boutron. Elle existe dans le thé, le café, les noix de *Caula acuminata*, le *Paullinia sorbilis*, dont la pulpe est usitée depuis quelque temps en médecine sous le nom *guarana*. C'est une base faible dont les sels sont bien définis, mais dissociables par l'eau.

On trouve la caféine à l'état de liberté dans le guarana et le thé. De ce dernier produit, on l'extrait facilement par la méthode suivante : sur du thé grossièrement pulvérisé on verse *deux* fois son poids d'eau bouillante. La pulpe *humide* qui résulte de ce traitement est épuisée par le chloroforme. Celui-ci, lorsqu'on le distille, abandonne la caféine mêlée d'une matière huileuse. Cet extrait, repris par l'eau bouillante en présence d'un peu de noir animal, laisse déposer, après filtration et refroidissement, de magnifiques cristaux de caféine.

Elle forme de belles aiguilles brillantes, légères, répondant à la formule $C^8H^{10}Az^4O^2 + H^2O$, anhydres au-dessus de 100°, fusibles à 178° d'après les uns, à 230-235° d'après d'autres (*Strecker; Commaille*). Elle se dissout dans l'eau et l'alcool, fort peu dans l'éther. Chauffée avec les alcalis, elle donne de la méthylamine. Par hydratation elle se dédouble en acide carbonique et *caféidine* $C^7H^{12}Az^4O$ :

$$C^8H^{10}Az^4O^2 + H^2O = CO^2 + C^7H^{12}Az^4O.$$

L'acide chromique oxyde la caféine et la transforme en méthylamine et acide diméthylparabanique $CO\left<\begin{matrix}Az.CH^3\text{-}CO\\ Az.CH^3\text{-}CO\end{matrix}\right.$.

Le *chlorhydrate* $C^8H^{10}Az^4O^2, HCl$ et le *sulfate* sont dissociés par l'eau.

La caféine est une *triméthylxanthine* $C^5H(CH^3)^3Az^4O^2$ ainsi qu'on va le montrer.

**Théobromine** $C^7H^8Az^4O^2$. — Cette base existe dans le cacao. E. Fischer en a fait la synthèse en traitant à 100° le dérivé plombique de la xanthine par de l'iodure de méthyle :

$$\underset{\text{Xanthine plombique.}}{C^5H^2PbAz^4O^2} + 2CH^3I = \underset{\text{Diméthylxanthine ou théobromine.}}{C^5H^2(CH^3)^2Az^4O^2} + PbI^2.$$

D'autre part, quand on traite la théobromine argentique par le même iodure de méthyle, on obtient la caféine qui ne saurait être par conséquent que la triméthylxanthine :

$$\underset{\text{Théobromine argentique.}}{C^7H^7AgAz^4O^2} + CH^3I = \underset{\text{Caféine.}}{C^7H^7(CH^3)Az^4O^2}.$$

La synthèse de la xanthine ayant été faite par A. Gautier, en hydratant directement l'acide cyanhydrique, il s'ensuit que la théobromine et la caféine peuvent aujourd'hui être produites à partir des éléments.

On prépare la *théobromine* en traitant par l'acétate de plomb l'extrait aqueux de cacao, débarrassant de plomb la liqueur, grâce à l'hydrogène sulfuré, évaporant et reprenant le résidu par de l'alcool bouillant qui laisse cristalliser la théobromine. Elle est accompagnée d'un peu de caféine plus soluble qu'elle.

La théobromine forme des prismes anhydres se sublimant sans fondre vers 290°. Ses sels sont dissociables par l'eau et par l'alcool.

Vers 240°, l'acide chlorhydrique la transforme, par hydratation, en acide carbonique, ammoniaque, méthylamine, acide formique et sarcosine :

$$\underset{\text{Théobromine.}}{C^7H^8Az^4O^2} + 6H^2O = 2CO^2 + 2AzH^3 + \underset{\text{Méthylamine.}}{AzH^2CH^3} + \underset{\text{A. formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Sarcosine.}}{C^3H^7AzO^2}.$$

Les transformations de la *caféine* et de la *théobromine* rattachent clairement ces deux bases à la *série urique*. Nous renvoyons donc l'étude complète de leur constitution au Troisième Volume de cet ouvrage, où nous nous occupons de cette importante série.

## ÉMÉTINE

$C^{28}H^{40}Az^2O^5$ ou $C^{30}H^{44}Az^2O^4$

L'émétine est le principe actif de la racine d'ipécacuanha. On l'obtient, d'après A. Glénard, en épuisant par l'éther un mélange préalablement desséché de poudre d'ipéca et de chaux éteinte. L'éther étant distillé à sec, on reprend le résidu par l'eau acidulée, et l'on ajoute à cette solution de l'ammoniaque qui précipite l'émétine. On la transforme en chlorhydrate qu'on purifie par une nouvelle cristallisation et qui par addition d'ammoniaque donne l'émétine pure. Les bons ipécacuanhas en contiennent de $0^{gr},5$ à 1 pour 100.

Lorsqu'elle a été séchée à 100°, cette base répond à la formule $C^{28}H^{40}Az^2O^5$ suivant Lefort et F. Wurtz; à la formule $C^{30}H^{44}Az^2O^4$ suivant A. Glénard. Elle forme des croûtes cristallines ou de fines paillettes incolores, fusibles à 62-65°, solubles dans 1000 parties d'eau froide, plus solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Elle s'altère sous l'influence de l'air et de la lumière. La base et ses sels possèdent une saveur amère très désagréable. L'alcalinité de l'émétine est très sensible. Son nitrate est presque insoluble dans l'eau.

## ALCALOÏDES DES QUINQUINAS ET DES REMIGIA.

Nous avons déjà dressé (page 588) la liste complète des bases extraites des Cinchonas. Leur importance est si grande que nous donnerons d'abord quelques renseignements sur les végétaux qui les fournissent : les *Quinquinas* et les *Remigia*.

Nos premières connaissances sur les quinquinas datent du milieu du dix-septième siècle. En 1638, la poudre d'une écorce depuis longtemps connue des seuls Indiens des régions tropicales de l'Amérique du Sud avait guéri la femme du vice-roi du Pérou, la comtesse del *Cinchon*. Grâce à cette heureuse cure et par les soins des Jésuites, le médicament s'était peu à peu répandu dans les cours d'Espagne et de Portugal d'abord, puis dans le reste de l'Europe, d'où son nom de *poudre des Jésuites* ou de *Cinchon;* mais l'arbre qui le fournissait était resté inconnu. La Condamine, envoyé au Pérou en 1737 avec Godin et Bouguer pour mesurer un degré du méridien, fit connaître le premier *Cinchona*, que Linné appela *Cinchona officinalis*. De Candolle généralisa ce nom de cinchona, qu'il imposa aux Rubiacées à deux loges polyspermes et à graines ailées dressées et imbriquées, à étamines cachées dans la corolle et à carpelles déhiscents.

Ainsi constitués les quinquinas ou cinchonas forment un genre très naturel originaire, 1° de la Cordillère de la Bolivie et du Pérou, où se trouvent les *Quinquinas Calisaya*, *Cuzco* et *Huanuco*, ainsi que les *Quinquinas gris de Lima;* 2° de la Cordillère de l'Équateur, patrie des *Quinquina succirubra*, *Loxa* et *de Jaen;* 3° des Cordillères de la Nouvelle-Grenade et de la Cordillère centrale. — Dans l'Amérique tropicale les quinquinas se plaisent à une altitude de 1600 à 2500 mètres. En 1852 ils furent introduits à Java, et en 1860 dans les Indes anglaises et à Ceylan où ils sont cultivés maintenant à côté des *Remigia*.

Le *Codex medicamentarius* français de 1884 a donné la liste suivante des espèces officinales d'écorce de quinquina :

(*a*) Le *quinquina Calisaya* est fourni par le quinquina jaune royal (*Cinchona Calisaya* de Weddel). Il se présente en écorces plates, mondées de leur périderme, uniformément fibreuses, ou en écorces roulées recouvertes d'un périderme grisâtre et profondément crevassé. C'est sous cette forme que se présente le *Calisaya* des Indes et de Java. Toutes ces écorces sont riches en alcaloïdes et doivent donner plus de 25 pour 1000 de sulfate de quinine cristallisé. Elles contiennent principalement de la quinine, de la quinidine et de la cinchonidine.

(*b*) Le *quinquina rouge* provenant du *Cinchona succirubra* (de *Pavon*). Il vient de l'Équateur et des Indes en grosses écorces plates d'un

brun rougeâtre, souvent verruqueuses, ou en écorces minces roulées ou cintrées, de couleur foncée portant quelquefois de petites verrues. Ces écorces fournissent au moins 30 pour 1000 de sulfates d'alcaloïdes, dont 20 de sulfate de quinine. Ses alcaloïdes principaux sont la quinine, la cinchonine et la cinchonidine.

(*c*) Les *quinquinas gris*; les plus communs sont : le *q. huanuco*, provenant des *Cinchona micracantha*, *nitida* et *peruviana*; le *q. loxa*, fourni par le *Cinchona officinalis* et le *C. crispa*, reconnaissable aux fentes nombreuses, fines et régulières de son périderme. Les quinquinas qui sont souvent en écorces roulées. Ils doivent donner 15 pour 1000 au moins de sulfates d'alcaloïdes, dont 1,5 à 2 de sulfate de quinine. Ces écorces contiennent surtout de la cinchonine.

(*d*) A ces espèces ajoutons les *quinquinas blancs* fournis par les quinquinas d'*Arica*, de *Java*, et le *q. vrai* de *Cuzco*. Ils contiennent surtout de l'aricine, et sont presque exempts de quinine et de cinchonine.

Depuis 1880, diverses écorces désignées sous la dénomination de *Quina cuprea* ont été expédiées en Europe. M. Triana a reconnu qu'elles appartiennent en réalité à un genre voisin des quinquinas, les *Remigia*, depuis activement cultivés dans les Indes. Le *Remigia pedunculata* fournit l'*homoquinine*, base dédoublable sous l'influence des alcalis en *quinine* et *cupréine*; le *Remigia purdiceana* contient un nouvel alcaloïde, la *cinchonamine*, associée à la cinchonine.

L'extrait des écorces de quinquina est neutre ou faiblement acide;

D'une manière générale, les écorces de quinquina contiennent :

1° La série des *alcaloïdes* ci-dessus nommés, cristallisables, ou amorphes; ils sont à l'état de sels insolubles ou peu solubles;

2° Les *acides* quinique, quinotannique et quinovique, et quelques autres acides plus simples, tous unis aux alcaloïdes précédents et en partie à la potasse, à la chaux et à la magnésie;

3° Le *rouge cinchonique soluble*, composé en grande partie des acides ci-dessus, et le *rouge insoluble*, qui se rattache à la famille des tannins;

4° Une *matière colorante jaune* non astringente; des principes *résineux* et balsamiques;

5° Des matières grasses, de l'amidon, du ligneux, de la gomme, etc., des sels minéraux, et tout particulièrement des sels de chaux.

## QUININE

$C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}$

La *quinine* fut découverte en 1820 par Pelletier et Caventou. Sa composition fut établie par Liebig et V. Regnault.

**Préparation.** — L'extraction de la quinine par le procédé des inventeurs est fondée sur l'insolubilité presque complète des alcaloïdes

dans l'écorce où ils sont à l'état de quinates et quinotannates neutres insolubles et sur leur facile solubilité dès qu'ils sont au contraire transformés en sels acides en présence d'un petit excès d'un acide minéral.

L'écorce de quinquina finement broyée est mise à macérer dans 10 à 12 fois son poids d'eau contenant 60 grammes d'acide chlorhydrique par kilo d'écorce. Ce mélange est porté à l'ébullition, puis filtré. On épuise successivement la poudre par de l'eau de moins en moins acide. Les liqueurs acides sont filtrées et additionnées peu à peu d'un lait de chaux, les bases accompagnées de matières colorantes, graisses, etc., se précipitent avec la chaux en excès. On filtre, on comprime et sèche ce précipité. Dans cet état, on l'épuise par de l'alcool à 90° centésimaux bouillant qui dissout les alcaloïdes. On distille cette solution alcoolique, les bases, encore mélangées de beaucoup d'impuretés, restent comme résidu. On les dissout par la plus petite quantité d'acide sulfurique, on reprend par l'eau, on décolore à l'ébullition par un peu de noir animal, on neutralise exactement et l'on abandonne au repos. Le sulfate de quinine cristallise bientôt, tandis que ceux de cinchonine, quinidine et cinchonidine, plus solubles, restent dans les eaux mères.

Un procédé plus souvent employé aujourd'hui par les fabricants de quinine consiste à pulvériser le quinquina, à lui incorporer un lait de chaux épais ou même du carbonate de soude en l'humectant à peine. Au bout de quelques heures ce produit, dans lequel les alcaloïdes ont été mis en liberté à l'état d'hydrates, est méthodiquement soumis à un épuisement par l'huile lourde de schiste ou de pétrole. Les alcaloïdes entrent en solution dans ces hydrocarbures. On les en extrait en les agitant avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique. La solution aqueuse acide séparée du pétrole qui peut rentrer immédiatement dans le cycle des opérations, est neutralisée par le carbonate de soude ; par refroidissement il se sépare du sulfate basique de quinine que l'on purifie comme il a été ci-dessus dit. Les eaux mères additionnées d'un excès de tartrate de soude laissent précipiter des tartrates de quinine et de cinchonidine peu solubles à froid. On sépare ces bases en traitant leurs sels par la soude, puis par l'éther qui dissout seulement la quinine. Avec le sulfate basique $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)SO^4H^2 + 7H^2O$ il est facile de se procurer la quinine elle-même : il suffit de précipiter sa solution par de l'ammoniaque.

**Propriétés de la quinine.** — Ainsi mise en liberté par l'ammoniaque, la quinine forme un précipité caséeux qui se change peu à peu en cristaux d'hydrate $C^{20}H^{24}Az^2O^2+3H^2O$. Par évaporation de ses solutions éthérées ou chloroformiques on obtient aussi une masse anhydre amorphe mais susceptible de cristalliser. La quinine pure et anhydre se dissout, d'après M. J. Regnauld, dans 2024 parties d'eau à + 15° et 760 p. à 100° ; elle se dissout aussi dans 1,13 parties d'alcool absolu, et 22,6 parties d'éther

à 15°. Elle entre en dissolution dans l'alcool amylique, les huiles fixes et volatiles, la benzine, etc.

Sa solution alcoolique est lévogyre. Son pouvoir rotatoire dépend de la nature de l'acide, de la quantité du dissolvant et de la température. Dans l'alcool, à 15° l'on a $[\alpha]_D = -166°,6$ (*Regnault*) $[\alpha]_D = -167,6$ (*Oudemans*). Ses solutions sont très amères. La quinine anhydre fond à 177°.

C'est un alcali tertiaire; traitée par l'iodure d'éthyle, elle donne l'iodure d'éthylquinine, que l'oxyde d'argent et l'eau transforment en hydrate d'éthylquinium, base cristallisable très énergique.

La quinine s'unit aux acides en deux proportions : elle forme des *sels basiques*, souvent appelés neutres, et des *sels neutres*, nommés à tort *sels acides*. Exemples :

| | |
|---|---|
| Sulfate basique ou ordinaire de quinine. . . | $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2, SO^4H^2$ |
| Sulfate neutre. . . . . . . . . . . . . . | $C^{20}H^{24}Az^2O^2, SO^4H^2$ |
| Chlorhydrate basique. . . . . . . . . . . | $C^{20}H^{24}Az^2O^2, HCl$ |
| Chlorhydrate neutre . . . . . . . . . . . | $C^{20}H^{24}Az^2O^2, 2HCl$ |

Chauffée jusqu'à fusion soit avec un faible excès d'acide sulfurique, soit en présence de la glycérine, la quinine se transforme en un isomère, la *quinicine* $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, base que l'on retrouve quelquefois dans les écorces de quinquina qui ont supporté la chaleur et l'action de la lumière (*Pasteur*).

Les produits fournis par l'oxydation de la quinine sont variables avec les conditions où l'on se place et les réactifs qu'on emploie.

L'acide azotique la transforme presque exclusivement en acide *cinchoméronique* $C^7H^5AzO^4$, l'un des acides *dicarbopyridiques;* il est accompagné d'un peu d'acide *quinoléique* isomère du précédent, et d'acide *tricarbopyridique* $C^5H^2(CO^2H)^3Az$ (*Weidel et Schmidt*).

L'acide chromique donne avec la quinine de l'acide *quininique* $C^{11}H^9AzO^3$) ou $C^9H^5(OCH^3)(CO^2H)Az$ (*Skraup*) en même temps qu'il se fait un peu d'acide formique.

Le permanganate de potasse produit à froid avec le sulfate de quinine une nouvelle base, la *quiténine* $C^{19}H^{22}Az^2O^4$, accompagnée d'acide formique (*Kœrner*); à chaud, de l'ammoniaque, de l'acide oxalique et de l'*acide α-pyridino-tricarbonique* $C^5H^2(CO^2H)^3Az$. Avec la quinine libre on a de l'acide isocinchoméronique $C^7H^5AzO^4$ et de la dihydroxylquinine $C^{20}H^{26}Az^2O^4 + 3H^2O$.

L'acide azoteux change la quinine en un alcali fusible à 200°, l'oxyquinine de M. Schützenberger, $C^{20}H^{24}Az^2O^3$.

Sous l'influence du zinc et de l'acide sulfurique la quinine fixe une molécule d'eau et se transforme en *hydroquinine* $C^{20}H^{26}Az^2O^3$.

Chauffée avec de la potasse et une très petite quantité d'eau, la quinine

donne de la quinoléine et des homologues. Cette même quinoléine se produit aussi lorsqu'on chauffe la quinine avec de l'eau à 240° (*A. Reynoso*). Elle est accompagnée d'acide formique.

L'acide chlorhydrique ordinaire dédouble la quinine à 140° en éther méthylchlorhydrique et *apoquinine* $C^{19}H^{22}Az^{2}O^{2}$.

L'iode, broyé avec la quinine, s'unit à elle et donne une iodoquinine brun amorphe. On peut obtenir son sulfate cristallisé en versant goutte à goutte tant que le précipité se redissout, un léger excès de teinture d'iode dans une solution alcoolique de sulfate de quinine légèrement chauffée. La liqueur abandonne par refroidissement de larges et minces cristaux mordorés. On a nommé ***hérapatite***, du nom du premier observateur, ce corps qui répond à la formule $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}[I^{2}]SO^{4}H^{2}+5H^{2}O$.

Le chlore en agissant sur la quinine en suspension dans l'eau fait apparaître une substance rouge soluble à chaud dans les acides cristallisables.

Les phénols s'unissent à la quinine et à ses sels. Le *sulfate de phénolquinine* $C^{6}H^{6}O,(C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2})^{2},SO^{4}H^{2}, + H^{2}O$ s'obtient en unissant directement le phénol au sulfate de quinine.

**Caractères distinctifs.** — Les *caractères distinctifs* de la quinine sont les suivants : Les sels de quinine à acides oxygènes, lorsqu'on les acidule très légèrement par des acides autres que les hydracides, deviennent fluorescents ; ils présentent un beau reflet bleu par réflexion rasante.

Quand dans une solution étendue d'un sel de quinine faiblement acidulé on verse un peu d'eau de chlore jusqu'à faire disparaître la fluorescence, puis de l'ammoniaque, la liqueur prend une belle couleur vert émeraude. L'eau de brome réussit encore mieux. Il se produit un précipité vert si l'on ajoute successivement du chlorure de chaux, de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque. Un sel de quinine mélangé d'eau de chlore récente, puis d'un peu de ferrocyanure pulvérisé, développe une belle couleur groseille dès qu'on ajoute de l'ammoniaque.

**Constitution de la quinine.** — Nous exposerons cette constitution après l'étude des autres alcaloïdes des quinquinas.

## *Sels de quinine.*

La quinine est une base puissante qui sature bien les acides forts, et donne des sels que l'eau ne dissocie point et qui cristallisent bien.

Ils précipitent par les alcalis et leurs carbonates, par le tannin et les réactifs généraux des alcaloïdes.

**Sulfates de quinine.** — (A). *Sulfate ordinaire* ou *basique* $(C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2})^{2}\ SO^{4}H^{2}, + 7H^{2}O$ ; c'est la préparation de quinine que l'on emploie le plus généralement en médecine. Nous avons vu comment on l'obtient (p. 615) à propos de la fabrication de la quinine.

Il cristallise en houppes soyeuses formées de fines aiguilles prismatiques qui répondent à la formule ci-dessus. Ce sel contient 14,15 pour 100 d'eau. Il s'effleurit à l'air sec et devient anhydre à 100 degrés.

Il se dissout dans 581 p. d'eau à 15° (*J. Regnauld*), et dans 30 p. d'eau bouillante ; l'alcool le dissout mieux. Ses solutions, fort amères, sont fluorescentes ; cette propriété disparaît par addition des hydracides.

Le sulfate ordinaire de quinine est fortement lévogyre. Dissous dans l'alcool absolu à raison de 4,25 pour 100, il répond au pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]_D = -154°,4$, ce qui, rapporté à la base contenue dans ce sulfate, revient à $[\alpha]_D = -214°,9$.

Le sulfate de quinine commercial est souvent impur, il peut être mélangé de cinchonine et d'autres alcalis ; on le sophistique avec de la salicine, du sulfate de chaux, de l'acide borique, etc.

Pour y rechercher les alcaloïdes étrangers, on pèse 2 gr. du sulfate de quinine suspect, on les introduit dans un tube à essai avec 20 cent. cub. d'eau, l'on agite bien en maintenant 30 minutes le tube chauffé à 60°, on le refroidit ensuite dans un bain à 15°. On jette alors sur un tampon de coton : 5 centimètres cubes de cette liqueur limpide ne doivent pas laisser plus de 15 milligrammes de résidu séché à 100°. On prend 5 autres centimètres cubes de la liqueur et on les additionne de 7 cent. cub. de solution d'ammoniaque ; si le sulfate est suffisamment pur pour les besoins médicinaux, le mélange doit rester limpide même après 12 heures de repos : un trouble ou des cristaux indiqueraient une proportion inacceptable d'autres alcaloïdes (*Kœrner*).

Veut-on se borner à rechercher le sulfate de cinchonine dans le sulfate de quinine ? On introduit dans un tube à essai 1 gramme du sulfate suspect, 10 cent. cub. d'éther sulfurique alcoolique (éther ordinaire dit à 56°), puis 2 cent. cub. d'ammoniaque, et l'on agite vivement. Il se fait deux couches ; s'il existe de la cinchonine dans le sel, celle-ci surnagera la couche aqueuse ammoniacale inférieure. La quantité de cette base que l'on peut tolérer (environ 2 p. 100) ne doit former qu'un anneau chatoyant, très mince à la surface de séparation des deux liquides.

Pour rechercher la *quinidine*, on dissout 1 gramme de quinine dans 30 grammes d'eau bouillante, l'on ajoute un excès d'oxalate ammonique, on filtre ; la liqueur doit être fort peu amère et se troubler à peine par l'ammoniaque. S'il y a de la quinidine, elle précipiterait abondamment.

Le sulfate de quinine est intégralement soluble dans l'eau acidulée. Il doit se dissoudre en entier dans l'alcool à 60° centésimaux, sinon il contient des fécules, des gommes, des sels minéraux, etc. Précipité par l'azotate ammonique et filtré, le résidu ne doit, lorsqu'on le calcine, ni se caraméliser (*mannite, sucres*), ni laisser de résidu fixe (acide borique, sulfate de chaux, etc.).

L'acide sulfurique concentré colore en brun le sulfate falsifié avec le sucre de canne, et en rouge celui qui renferme de la salicine.

(B). *Sulfate neutre de quinine.* — Le *sulfate neutre* de quinine (appelé souvent à tort *sulfate acide*) $C^{20}H^{24}Az^2O^2,SO^4H^2 + 8H^2O$ s'obtient en acidulant le sulfate neutre. Il est légèrement acide aux réactifs colorés et très soluble dans l'eau.

Le *chlorhydrate de quinine basique* $C^{20}H^{24}Az^2O^2,HCl + 2H^2O$ est celui du commerce. Il cristallise bien; il se dissout dans 21 p. 5 d'eau à 15° (*J. Regnauld*).

Le *chlorhydrate neutre* $C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCl$ se dissocie dans l'eau.

Le *bromhydrate basique* $C^{20}H^{24}Az^2O^2,HBr + H^2O$ cristallise en aiguilles et en houppes. Il est soluble dans 45 p. d'eau à 15°. Sa solution ne doit point se troubler par addition d'acide sulfurique étendu, sinon il contiendrait de la baryte, souvent employée au cours de sa fabrication. C'est l'une des meilleures préparations quiniques. Il fatigue beaucoup moins l'estomac que le sulfate, et sa grande solubilité est très précieuse.

L'*acétate de quinine* $C^{20}H^{24}Az^2O^2 + 4H^2O$ est peu stable.

Le *lactate de quinine* ressemble au sulfate, mais il est plus soluble; il se dissout dans 9 p. 65 d'eau à 15°.

Le *salicylate* est soluble dans 880 parties d'eau à 15°.

Le *tannate* $C^{20}H^{24}Az^2O^2,2C^{14}H^{10}O^9 + 4H^2O$ est insoluble dans l'eau. Vu son peu de goût, il peut être aisément ordonné aux malades difficiles.

## ISOMÈRES DE LA QUININE : QUINIDINE ET QUINICINE
## $C^{20}H^{24}Az^2O^2$

**Quinidine.** — La *quinidine* [1] fut découverte par Henry et Delondre en 1833, puis étudiée par M. Pasteur. On la trouve en abondance dans le *Cinchona calisaya* des Indes. On peut la séparer du mélange d'alcaloïdes que le commerce désigne sous le nom de *quinoïdine*, qui n'est autre que le résidu de la préparation de la quinine : on dissout dans un acide cette quinoïdine et l'on ajoute de l'iodure de potassium : l'iodure de quinidine insoluble se précipite.

La quinidine forme des prismes rhomboïdaux droits, brillants, à 5 molécules d'eau de cristallisation. Elle est soluble dans 2000 p. d'eau à 15°; ses solutions sont dextrogyres.

Elle donne, avec le chlore et l'ammoniaque, la même réaction que la quinine. La chaleur la transforme en *quinicine*.

Le *sulfate basique de quinidine* ressemble beaucoup à celui de quinine, mais il est plus soluble.

[1] Il ne faut pas la confondre avec la substance à laquelle Winckler applique à tort ce nom et qui n'est que de la *cinchonidine*.

La quinidine est franchement antipyrétique, mais elle ne paraît pas être antipériodique.

**Quinicine.** — On a vu comment elle dérive de la quinine ou de la quinidine par l'action de la chaleur. La base libre est liquide. Son *sulfate basique* $C^{20}H^{24}Az^2O^2, SO^4H^2 + 8H^2O$ est bien cristallisé et assez soluble. Il donne avec le chlore et l'ammoniaque la coloration verte de la quinine.

## CINCHONINE

$C^{19}H^{22}Az^2O$

Entrevue par Duncan, obtenue cristallisée en 1811 par le docteur Gomez de Lisbonne, qui méconnut son caractère alcalin, la cinchonine fut retrouvée par Pelletier et Caventou, qui établirent enfin, en 1820, son rôle basique et la distinguèrent de la quinine. Laurent et surtout Skraup ont fixé sa formule définitive.

On a dit plus haut que le sulfate de cinchonine restait en dissolution dans les eaux mères où s'était déposé le sulfate de quinine cristallisé. Pour l'extraire, on précipite cette liqueur résiduelle par de l'ammoniaque et l'on reprend par l'éther le dépôt qui se forme. La cinchonine, la cinchonidine et la quinidine restent insolubles. On ajoute alors au résidu un peu d'acide sulfurique, puis successivement du tartrate d'ammoniaque qui précipite la cinchonidine, et de l'iodure de potassium qui sépare la quinidine; la cinchonine reste en solution; on la précipite par un alcali et on la purifie en faisant cristalliser plusieurs fois son sulfate.

**Propriétés.** — Précipitée par l'ammoniaque, la cinchonine forme des flocons qui deviennent lentement cristallins. Elle se dépose en prismes anhydres de ses solutions alcooliques saturées. Elle se dissout à 10° dans 3800 parties d'eau et dans 140 p. d'alcool; elle est fort peu soluble dans l'éther : 1 p. se dissout en 370. En solution chloroformique à 1/2 pour 100, elle a pour pouvoir rotatoire dextrogyre $[\alpha]_D = +215$.

Ces cristaux fondent à 260° (*Skraup*) et commencent déjà à se sublimer à 220°. C'est une base tertiaire forte, à réaction alcaline.

**Sels.** — Ses sels ressemblent à ceux de la quinine, mais ils sont généralement plus solubles.

Le *sulfate basique* $(C^{19}H^{22}Az^2O)SO^4H^2 + 2H^2O$ est le sel le plus usuel. Il se dissout dans 157 p. d'eau à 16°. Ses solutions sont fluorescentes.

Le *chlorhydrate basique* $C^{19}H^{22}Az^2O.HCl + 2H^2O$ cristallise en prismes rhomboïdaux, il se dissout dans 24 parties d'eau à 10°.

L'acide azoteux oxyde la cinchonine et donne de l'oxycinchonine $C^{19}H^{22}Az^2O^2$ (*Schützenberger*).

Le permanganate de potasse transforme la cinchonine en cincholéunine $C^{18}H^{20}Az^2O^3$, en une base $C^9H^{17}AzO^3$ qui contient la moitié du carbone

et de l'azote de la cinchoténine, en *cynurine* $C^9H^7AzO$, en un acide $C^8H^{13}AzO^4$ que la poudre de zinc change en pyridine, enfin en *acide α quinoléine-carbonique* (*Skraup*).

L'acide nitrique bouillant donne avec elle divers acides dérivés des séries pyridiques et quinoléiques : l'*acide α-quinoléine-carbonique* $C^9H^6Az(CO^2H)$, l'*acide α-pyridine tricarbonique* $C^5H^2(CO^2H)^3Az$, les acides isomères *quinoléique* et *cinchoméronique* $C^5H^3(CO^2H)^2Az$.

Le chlore et le brome forment des produits de substitution. On connaît aussi le produit d'addition $C^{19}H^{22}Az^2O[Br^2]$, bromure auquel la potasse alcoolique enlève 2HBr, transformant ainsi ce corps en déhydrocinchonine $C^{19}H^{20}Az^2O$. Un mélange de perchlorure et d'oxychlorure de phosphore fait naître le dérivé $C^{19}H^{21}Az^2Cl$, *chlorure de cinchyle*, par remplacement d'un oxhydryle OH par Cl.

A 150° le brome forme, entre autres produits, du *perbromanthracène* $C^{14}Br^{10}$ (*Fileti*).

Chauffée avec la potasse concentrée, la cinchonine donne de la quinoléine, des lutidines, collidines, parvoline et de la méthylamine.

L'acide chlorhydrique transforme la cinchonine en un isomère, l'*apocinchonine*, ainsi qu'en *diapocinchonine*.

Les solutions de cinchonine ne se colorent pas en vert par addition successive de chlore et d'ammoniaque. Le chlorure mercurique colore à chaud la cinchonine en rouge violacé.

### ISOMÈRES DE LA CINCHONINE : CINCHONIDINE; CINCHONICINE

**Cinchonidine** $C^{19}H^{22}Az^2O$. — Elle est fort abondante dans quelques quinquinas (*C. succirubra; C. officinalis*, etc.). On lui a donné parfois à tort le nom de *quinidine*.

C'est un alcali tertiaire que la chaleur transforme en *cinchonicine*. Elle est lévogyre $[\alpha]_D = -109°,6$ (cinchonine en solution dans l'alcool absolu, *Oudemans*).

Son *sulfate basique* $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2SO^4H^2 + 2H^2O$ ressemble au sel correspondant de quinine qu'il sert à frauder. Il est un peu plus soluble dans l'eau que le sulfate de quinine. Le *tartrate* est fort peu soluble.

**Cinchonicine.** — C'est une base énergique, résineuse, fusible à 50°, dont tous les sels, sauf l'oxalate, sont fort solubles.

### ARICINE

$C^{23}H^{26}Az^2O^4$

Découverte par Pelletier et Coriol en 1829, l'aricine existe dans les *Cinchona arica*, *C. blanc de Jaen* et le *C. de Cusco*. Elle est isomérique de la brucine. On la retire des écorces de quinquinas qu'on vient

de citer, par le procédé classique de Pelletier et Caventou pour l'extraction de la quinine.

Elle cristallise dans l'alcool en prismes anhydres, fusibles à 188°, bleuissant le tournesol.

Son *oxalate* et son *acétate* sont peu solubles. Le réactif de Fröhde colore l'aricine en bleu qui passe à chaud au vert et redevient bleu à froid.

## HOMOQUININE ET CINCHONAMINE

$C^{49}H^{56}Az^{4}O^{4}$ $C^{19}H^{24}Az^{2}O$

L'*homoquinine* et la *cinchonamine* sont les deux alcaloïdes principaux qu'on extrait des *Remigia*, plantes de la famille des Rubiacées, appelées à tort *Quina cuprea*.

**Homoquinine** $C^{49}H^{56}Az^{4}O^{4}$. — Cette base, découverte par Howard et Hodgkin, dans le *Remigia pedunculata* (*Triana*), a été surtout étudiée par Hesse. Son *sulfate basique* $(C^{49}H^{56}Az^{4}O^{4})^{2}2SO^{4}H^{2}+12H^{2}O$ est en aiguilles cristallisées solubles à l'ébullition dans 100 p. d'eau. Sa solution sulfurique est fluorescente. Le tartrate d'homoquinine est fort peu soluble.

L'ébullition avec la lessive de soude dédouble l'homoquinine en *quinine* et *cupréine* $C^{19}H^{22}Az^{2}O^{2}$. C'est ce qui fait l'importance de l'homoquinine, qui paraît être une combinaison de ces deux bases.

**Cinchonamine** $C^{19}H^{24}Az^{2}O$. — Cet isomère de l'hydrocinchonine a été découvert par M. Arnaud dans les écorces de *Remigia purdieana*, où il existe à côté de la cinchonine.

La poudre de cette écorce, traitée par un lait de chaux, est épuisée par l'alcool bouillant; le résidu de l'alcool est repris par l'acide chlorhydrique : le chlorhydrate de cinchonamine, peu soluble à froid, cristallise; celui de cinchonine reste dissous.

La cinchonamine est une base insoluble, très alcaline, fusible à 195°. Ses solutions sont peu amères et non fluorescentes. L'*azotate* est fort remarquable; il est insoluble même dans l'eau riche en acide libre. Cette singulière propriété a fait employer le sulfate de cinchonamine pour doser l'acide azotique. Il suffit d'enlever à la liqueur les chlorures, s'il y en existe, au moyen de l'acétate d'argent, de soustraire le léger excès d'argent ajouté grâce à un peu de phosphate sodique, de concentrer, d'aciduler par l'acide acétique et de précipiter enfin les azotates par le sulfate de cinchonamine (*Arnaud*).

La cinchonamine est toxique. La dose de 8 milligr. par kilog. est déjà dangereuse chez le chien. Des expériences de MM. G. Sée et Bochefontaine il résulte que cette base affaiblit les mouvements du cœur et l'excitabilité du système nerveux central. A dose plus forte, elle est convulsivante; la mort arrive par arrêt subit du cœur en diastole.

*Constitution de la quinine et de la cinchonine.*

La formation du composé $C^{19}H^{21}Az^{2}Cl$, chlorure de cinchyle (p. 621), lorsqu'on traite la cinchonine par l'oxychlorure de phosphore et la réaction sur la cinchonine des chlorures acides, rapprochées des récents travaux de Hesse (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCV, p. 314), obligent d'admettre dans cette base, aussi bien que dans la cinchonidine, l'homocinchonidine, la quinine et la quinidine, un hydroxyle analogue à celui des camphres. D'autre part, la quinine, d'où se détache un $CH^{3}$ quand on la soumet à l'action de HCl et une molécule d'acide formique lorsqu'on l'oxyde, outre l'oxhydryle ci-dessus, contient encore un métoxyle. La cinchonine serait donc, d'après cette première ébauche de constitution, représentée par $C^{19}H^{21}(OH)Az^{2}$, et la quinine par $C^{19}H^{20}(OH)(OCH^{3})Az^{2}$.

D'autre part, si l'on traite une solution alcoolique du chlorure de cinchyle ci-dessus $C^{19}H^{21}Az^{2}Cl$ par l'amalgame de sodium et la potasse, on obtient du *cinchène* $C^{19}H^{20}Az^{2}$ par perte de HCl (*Kœnigs*). Or ce corps, homologue supérieur de la tétrahydrodiquinoléine $C^{18}H^{18}Az^{2}$ (Voir p. 576), se transforme à 220°, par l'acide chlorhydrique concentré, en *apocinchène* $C^{16}H^{17}AzO$, ammoniaque et éther méthylchlorhydrique :

$$\underset{\text{Cinchène.}}{C^{19}H^{20}Az^{2}} + H^{2}O = \underset{\text{Apocinchène.}}{C^{16}H^{17}AzO} + \underset{\text{Méthylamine.}}{AzH^{2}\cdot CH^{3}}$$

L'oxydation de l'apocinchène ayant donné de l'acide cinchonique, de l'*acide quininique*

```
          CH      C-CO²H
        /   \\   /   \
  CH³OC       C       CH
    |         |       |
   HC         C       CH
      \    //   \   //
        CH        Az
```

de l'acide carbonique et un peu d'acide acétique, et la cinchonine elle-même ayant été dédoublée successivement en cinchoténine et en cynurine qui provient du dédoublement de la cinchoténine elle-même en deux molécules contenant chacune l'édifice quinoléique, on est conduit à admettre que le cinchène et la cinchonine renferment deux groupes quinoléiques.

D'après ces considérations, Kœnigs représente le cinchène comme résultant de l'union, d'une méthyltétrahydroquinoléine $C^{9}(CH^{3})H^{6}Az[H^{4}]$ à une quinoléine $C^{9}H^{7}Az$.

En tenant compte de cette constitution probable, de la production du perbromanthracène par l'action du brome sur la cinchonine, de la formation par oxydation des acides di- et tricarbopyridiques, enfin de l'apparition dans ces produits de l'acide quininique et de la cynurine, on arrive

à représenter la constitution de la cinchonine et celle de la quinine par les schémas suivants, qui font dériver ces deux bases d'une *méthylhydrodiquinoléine* :

```
          Az       CH
        /   \\   /   \\
  HO >C       C        CH
 CH3>
     |        |        |
   H2C       CH        CH
      \    /    \    //
       C-H        CH
        |
        C         CH2
     //   \     /    \
   HC       CH        CH2
    |       |          |
   HC       C         CH2
     \\   /   \\    /
       CH        Az
       Cinchonine.
```

```
          Az       CH
        /   \\   /   \\
  HO >C       C        COCH3
 CH3>
     |        |        |
   H2C       CH        CH
      \    /    \    //
       C-H        CH
        |
        C         CH2
     //   \     /    \
   HC       CH        CH2
    |       |          |
   HC       C         CH2
     \\   /   \\    /
       CH        Az
        Quinine.
```

On ne saurait se flatter que ces schémas ne laissent rien à l'arbitraire et qu'ils ne subiront plus de modifications ; mais ils représentent les faits jusqu'ici connus, et peuvent servir de guide pour des essais de synthèse qui ne peuvent tarder d'aboutir.

---

## CINQUANTE ET UNIÈME LEÇON

ALCALOÏDES FIXES DES SOLANÉES, DES PIPÉRACÉES, DES LILIACÉES, DES VÉRATRÉES, DES COLCHICACÉES, DES CRYPTOGAMES. — PTOMAÏNES.

---

### ALCALOÏDES FIXES DES SOLANÉES

La famille des solanées contient un grand nombre de plantes vénéneuses utilisées dans les vieilles pharmacopées et auxquelles avaient souvent recours les sorciers et les empiriques du Moyen âge. La mandragore, déjà employée par les anciens chirurgiens à produire l'anesthésie locale, à calmer la douleur et à donner l'ivresse ou le sommeil, était aussi recherchée comme un poison et un aphrodisiaque.

Ces plantes doivent leurs propriétés aux alcaloïdes qu'elles renferment. Les principaux sont :

La *nicotine*, alcaloïde volatil non oxygéné, fourni par le tabac et que nous avons déjà étudié ; l'*atropine* $C^{17}H^{23}AzO^{3}$, qui existe dans l'*Atropa belladona* et le *Datura stramonium* ; l'*hyoscyamine*, son isomère, qui l'accompagne dans ces deux plantes et qu'on a aussi retirée de l'*Hyoscyamus niger* ; l'*hyoscine*, autre isomère extrait de la même plante : la *belladonine* des feuilles de belladone, qui jouit encore de la même

composition ; la *solanine* des baies de morelle, de la douce-amère, du *Solanum ferox*, des germes de pommes de terre conservées, etc.

## ATROPINE

$C^{17}H^{23}AzO^{3}$

Hesse et Geiger, d'une part, Mein de l'autre, reconnurent l'atropine en 1833. Mein l'obtint le premier cristallisée. C'est aux travaux modernes de Kraut, Lossen et Ladenburg que nous devons la connaissance de ses dédoublements et de sa constitution.

**Préparation.** — L'atropine existe dans toutes les parties de l'*Atropa belladona*. La poudre de racine, et mieux encore, de feuilles de belladone, est épuisée par de l'alcool à 60° cent., acidulé de 3 grammes d'acide tartrique par litre. On ajoute ensuite à la liqueur alcoolique de la chaux en poudre, on agite, on filtre, on acidule légèrement par de l'acide tartrique, on filtre, on évapore l'alcool et on additionne ce résidu aqueux de carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne soit plus qu'à peine acide. Après séparation des dépôts par une filtration nouvelle, l'on étend la liqueur d'un peu d'eau et d'un léger excès de carbonate potassique qui précipite l'atropine brute. Celle-ci est reprise après dessiccation, par de l'alcool à 95° centésimaux, et cette solution, après décoloration par le noir et distillation partielle de l'alcool, est additionnée d'eau et abandonnée en un lieu obscur. L'atropine cristallise peu à peu.

**Propriétés.** — Elle forme de fines aiguilles ou des prismes agrégés, fusibles à 113°,5, incolores, de saveur amère, solubles dans 300 parties d'eau froide, dans 8 p. d'alcool à 90° cent. et dans 3 p. de chloroforme. Elle est faiblement lévogyre. C'est une base puissante, dont les sels sont stables, vénéneux, mydriatiques, c'est-à-dire qu'ils dilatent la pupille et qu'ils paralysent les muscles lisses.

Le *sulfate neutre* $(C^{17}H^{23}AzO^{3})^{2}SO^{4}H^{2}$ est fort usité en ophtalmoscopie et dans les maladies des yeux ; il est très soluble. L'*acétate* $(C^{17}H^{23}AzO^{3})C^{2}H^{4}O^{2}$ est bien cristallisé et inaltérable à l'air. Le *chloraurate* se précipite sous forme d'une huile qui se solidifie rapidement et qu'on peut faire cristalliser dans l'eau chaude. Il fond dans l'eau bouillante.

Sous l'influence des agents oxydants, l'atropine donne de l'aldéhyde benzylique et de l'acide benzoïque.

Chauffée avec l'acide chlorhydrique concentré, ou avec les alcalis et les bases alcalino-terreuses, l'atropine s'hydrate et se dédouble en acide tropique et en une base nouvelle, la *tropine* (*Kraut et Lossen*) :

$$\underset{\text{Atropine.}}{C^{17}H^{23}AzO^{3}} + H^{2}O = \underset{\text{Acide tropique.}}{C^{9}H^{10}O^{3}} + \underset{\text{Tropine.}}{C^{8}H^{15}AzO}$$

Réciproquement, lorsqu'on chauffe longtemps avec de l'acide chlorhydrique dilué le sel qui résulte de l'union de cet acide tropique à la base *tropine*, c'est-à-dire le *tropate de tropine*, on déshydrate ce sel et l'on reproduit l'atropine (*Ladenburg*).

La constitution de l'acide tropique $C^9H^{20}O^3$ étant $C^6H^5\text{-}C(OH\text{-}\langle{}^{CH^3}_{CO^2H}$ (voir p. 496) et la synthèse totale de cet acide ayant été faite, il ne reste plus pour arriver à l'atropine que d'établir la structure et réaliser ensuite la synthèse de la *tropine*. Or le dédoublement de cette tropine en méthylamine, eau et *tropilène* $C^7H^8$, son oxydation qui a donné l'acide adipique $C^7H^{10}O^4$, et sa bromuration qui a fourni la dibromopyridine, ont fait admettre à Ladenburg que la constitution de cette tropine est celle d'une méthyloxéthylène-hydropyridine :

```
        CH²
      /    \
   HC        CH(C²H⁴.-OH)
   ||        |
   HC        CH²
      \    /
       Az-CH³
```

les positions relatives des chaînes latérales restant d'ailleurs indéterminées dans la molécule et pouvant donner par leurs variations les *iso-* et *pseudotropines*. L'atropine est une sorte d'éther qui dérive de l'action de l'acide tropique sur l'amine-alcool ainsi construit par l'union de ces deux molécules avec perte d'eau entre les chaînons $CO^2H$ de l'un et $CH^2$ de l'autre.

### HYOSCIAMINE; HYOSCINE; SOLANINE.

**Hyosciamine** $C^{17}H^{23}AzO^3$. — On la trouve, avec son isomère l'*hyoscine*, dans les semences de jusquiame. Ladenburg a établi qu'elle était isomère de l'*atropine* et identique avec la *daturine* et la *duboisine*.

Fig. 123.
Semences de jusquiame.
Celle de droite fendue pour montrer l'embryon.

On la retire des eaux mères de l'atropine. On la purifie en faisant plusieurs fois recristalliser son sel d'or, qu'on décompose par $H^2S$. On traite ensuite la liqueur filtrée par le carbonate de potasse, on agite avec le chloroforme qui dissout la base, et on la fait cristalliser.

Elle forme des aiguilles soyeuses, légères, fusibles à 108°,5. Son chloraurate ne fond qu'à 160°.

Les réactifs la dédoublent, comme l'atropine, en acide tropique et tropine.

Ses sels, très vénéneux, sont incristallisables.

**Hyoscine.** — Elle existe dans les eaux mères de la préparation de

son isomère, l'hyosciamine. C'est l'*hyosciamine amorphe* du commerce.

Chauffée à 100° avec l'eau de baryte, elle se dédouble en acide tropique et *pseudotropine*, base bouillant à 242° (*Ladenburg*).

Son *bromhydrate* $C^{17}H^{23}AzO^3, HBr + 3\frac{1}{2}H^2O$ est cristallisé et très soluble dans l'eau.

C'est une base précieuse; ses sels jouissent des propriétés mydratiques de la tropine, sans en avoir au même degré les inconvénients et la toxicité.

**Solanine** $C^{43}H^{71}AzO^{16}$. — C'est un glucoside basique découvert par Desfosses en 1822. Sa formule reste un peu douteuse. La solamine existe dans le *Solanum nigrum*, le *S. dulcamara*, le *S. lycopersicum*, le *S. ferox*, ainsi que dans les germes des vieilles pommes de terre et les jeunes pommes de terre non encore développées.

A chaud, la solanine se dédouble, sous l'influence des acides étendus, en solanidine $C^{25}H^{41}AzO$ et glucose $C^6H^{12}O^6$.

Ses cristaux soyeux fondent à 235°. C'est une base faible, de saveur âcre et nauséeuse, très toxique.

## PIPÉRINE

$C^{17}H^{19}AzO^3$

L'alcaloïde des *Piper longum, nigrum* et *caudatum* a été découvert par Œrstedt en 1819.

Pour l'extraire, le poivre en poudre est additionné d'un petit excès de lait de chaux épais; le tout exactement mélangé, on chauffe au bain-marie. La matière étant sèche, on l'épuise par l'éther; on évapore ce dissolvant et l'on reprend le résidu par un peu de noir animal et d'alcool faible, on filtre bouillant et on laisse cristalliser.

La pipérine forme des prismes à quatre pans, fusibles à 129°. Elle est insoluble dans l'eau froide, bien plus soluble dans l'alcool que dans l'éther. Elle est sans saveur, mais sa solution alcoolique est poivrée. C'est une base faible qui forme avec les acides énergiques des combinaisons que l'eau dissocie complètement. Son *chlorhydrate* est soluble dans l'alcool.

La potasse alcoolique dédouble la pipérine en *pipéridine* $C^{10}H^{11}Az$ et *acide pipérique* $C^{12}H^{10}O^4$ :

$$C^{17}H^{19}AzO^3 + KHO = C^{10}H^{11}Az + C^{12}H^9KO^4.$$

L'on a vu (page 569) que la pipéridine est une hexahydropyridine, que l'on peut du reste obtenir soit en hydrogénant la pyridine, soit en décomposant par une chaleur brusque le chlorhydrate d'amylène-diamine :

$$\underset{\text{Chlorhydrate d'amylène-diamine.}}{C^5H^{10}(AzH^2)^2, 2HCl} = \underset{\text{Pipéridine.}}{C^5H^{11}Az} + HCl + \underset{\text{Sel ammoniac.}}{AzH^3, HCl}.$$

Quant à l'acide pipérique, apte à absorber quatre atomes de brome, et donnant du pipéronal $CH^2 \langle {}^{O}_{O} \rangle C^6H^3\text{-}CHO$ avec l'eau et les alcalis, sa constitution paraît devoir être exprimée par $C^6H^3 \begin{cases} \diagup C^4H^4-CO^2H \\ -O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{cases} CH^2$ .

D'autre part, la pipérine est un amide pipérique de la pipéridine; on l'obtient, en effet, en faisant agir le chlorure pipérylique sur la pipéridine. Sa constitution répond donc à la formule :

$$C^6H^3 \begin{cases} \diagup C^4H^4-CO-Az \\ -O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{cases} CH^2 \qquad Az \begin{cases} \diagup \overset{H^2}{C}-\overset{H^2}{C} \diagdown \\ \diagdown \underset{H^2}{C}-\underset{H^2}{C} \diagup \end{cases} CH^2$$

## ALCALOÏDES DES VERATRUM

Les différents *Veratrum*, loin de fournir un même alcaloïde, la *vératrine*, contiennent des alcaloïdes distincts, et souvent multiples.

La *cévadille* ou semences du *Veratrum sabadilla* fournit par kilogramme : $0^{gr},9$ de *cévadine*, $0^{gr},6$ de *vératrine*, $0^{gr},3$ de *cévadilline*. Le *Veratrum album* et le *V. viride* contiennent surtout de la *jervine* accompagnée de quelques autres alcaloïdes moins importants.

**Cévadine** $C^{32}H^{49}AzO^{9}$. — C'est l'ancienne *vératrine* de Merck. Les semences de cévadille pulvérisées sont épuisées par de l'alcool acidulé d'acide tartrique ; l'alcool étant distillé, l'on ajoute au résidu de l'eau qui précipite une résine, on filtre, on alcalinise par la soude et l'on traite le précipité par l'éther; l'on agite la solution éthérée avec de l'eau acidulée d'acide tartrique qui enlève les bases que l'on précipite une seconde fois par la soude et qu'on extrait encore par l'éther. La solution éthérée, additionnée de ligroïne, est abandonnée à l'évaporation. La cévadine cristallise peu à peu. Les autres bases restent sous forme d'une masse sirupeuse.

La cévadine cristallise de l'alcool en prismes incolores, fusibles à 205°, peu solubles dans l'eau. L'ammoniaque la précipite imparfaitement.

Sa réaction est alcaline. Ses sels sont vomitifs et très toxiques. Une trace de cévadine détermine un picotement pénible des fosses nasales.

Un mélange de cévadine et de sucre additionné d'un peu d'acide sulfurique prend, au bout de quelque temps, si l'on ajoute de l'eau, une couleur verte, puis bleue foncée.

L'acide chlorhydrique fort dissout la cévadine, puis donne une coloration violet foncé qui par l'ébullition tourne au rouge. Les sels de cévadine ne cristallisent pas.

**Vératrine** $C^{3}H^{33}AzO^{11}$. — Elle accompagne la base précédente. On

l'extrait par l'éther des eaux mères sirupeuses de la cévadine. La vératrine est incristallisable. Son *chlorhydrate* est en cristaux confus. Son *azotate* est presque insoluble dans l'eau bouillante et bien cristallisé.

Par la potasse, la vératrine absorbe une molécule d'eau et se dédouble en acide vératrique $C^7H^4(CH^3)^2O^4$ et une base nouvelle, la *vérine* $C^{28}H^{45}AzO^8$.

**Jervine** $C^{26}H^{37}AzO^3$. — Cette base s'extrait du *Veratrum album* par la méthode qui permet d'obtenir la cévadine. Elle est cristallisable et fond à 235°. Les *chlorhydrate*, *azotate* et *sulfate* de jervine sont à peine solubles dans l'eau bouillante.

L'acide sulfurique fort la dissout; si l'on ajoute de l'eau, la teinte jaune qui s'était produite passe au brun, au vert olive et au vert émeraude.

## COLCHICINE

$C^{17}H^{19}AzO^5$

Hesse et Geiger ont obtenu les premiers cet alcaloïde en 1833. Pour l'extraire, le procédé suivant, de Houdès, peut être recommandé. On épuise les bulbes ou les semences de colchique par de l'alcool à 96° centésimaux. Les liqueurs alcooliques sont distillées et l'extrait, additionné d'un peu d'eau acidulée d'acide tartrique, est ainsi privé de résines et de corps gras. La liqueur décantée est filtrée et agitée avec du chloroforme *sans addition d'alcali*. La colchicine libre passe dans ce dissolvant, qui l'abandonne par évaporation. Les semences contiennent 3 grammes, les bulbes $0^{gr},4$ d'alcaloïde par kilogramme.

La colchicine est légèrement alcaline, soluble dans l'eau froide, moins soluble à chaud, inodore, très amère. Elle noircit à la lumière.

Ses sels sont neutres et difficilement cristallisables. Ils précipitent par les réactifs ordinaires des alcaloïdes. Les sels mercuriques y produisent un précipité jaune citron. Sa solution après ébullition soutenue en présence de l'acide sulfurique dilué, réduit le réactif cupropotassique. Elle paraît donc être constituée par le glucoside $C^{11}H^8(C^6H^{11}O^5)Az$.

La colchicine est un poison violent. Chez le chien, à la dose de $0^{gr},001$ par kilogramme, elle produit l'hématurie, les selles noires, l'abaissement de la température, l'oppression respiratoire, accompagnée de la fréquence et de la petitesse du pouls, de superpurgations, de diurèse avec augmentation d'acide urique et non d'urée. Chez l'homme la colchicine est purgative à la dose de $0^{gr},005$ (*Mairet et Combemale*) [1].

[1] Zeisel (*Bull. soc. chim.*, t. 47; p. 828) donne à la colchicine la formule $C^{22}H^{25}AzO^6$; elle fond à 145°. Elle donne avec le chloroforme une combinaison que l'eau bouillante décompose. Par $SO^4H^2$ concentré mêlé d'une trace de nitrate on obtient un liquide qui passe au vert, au bleu, violet, rouge vineux. Si l'on ajoute alors un excès de soude, il se produit une coloration rouge persistante. — Par l'action de HCl bouillant on obtient la *colchicéine* $(C^{21}H^{23}AzO^6)^2,H^2O$, base à peine soluble dans l'eau froide, très soluble à chaud.

## ALCALOÏDES DES CRYPTOGAMES. — PTOMAÏNES

Il est beaucoup de poisons alcaloïdiques fournis par les Acotylédonés : l'on peut dire que la vie des ferments et microbes donne presque toujours naissance à des composés basiques plus ou moins actifs.

**Ptomaïnes.** — Parmi les alcaloïdes appelés *ptomaïnes* (ou *alcaloïdes cadavériques*) que l'on a rencontrés dans les fermentations putrides, nous avons déjà cité (p. 586) l'hydrocollidine $C^8H^{13}Az$, la parvoline $C^9H^{13}Az$, une corindine $C^{10}H^{15}Az$, enfin l'amido-éthylbenzine $C^8H^{11}Az$. Il faut à ces alcalis exempts d'oxygène ajouter la *méthylguanidive* ou méthyluramine $C^2H^7Az^3$, très vénéneuse, rencontrée par Brieger dans les viandes putréfiées de cheval ; la *cadavérine* $C^5H^{14}Az^2$, non toxique ; la *putrescine* $C^4H^{12}Az^2$, des viandes de mammifères et de poissons, aussi exempte de toxicité ; la *neuridine* $C^5H^{14}Az^2$, l'une des bases les plus constantes, du moins au début, des putréfactions (*Brieger*) ; la *mydaléine*, alcaloïde non azoté de composition mal établie, Parmi les alcaloïdes oxygénés de même origine on connaît : la *névrine* $C^5H^{13}AzO$ et la *choline* $C^5H^{15}AzO^2$, qui se produisent dans un grand nombre de fermentations putrides ; la *muscarine* $C^5H^{15}AzO^3$, poison alcaloïdique principal des poissons putréfiés récents et de la fausse oronge ; la *bétaïne* $C^5H^{11}AzO^2$, que l'on trouve dans la betterave et dans les urines normales ; la *gadinine* $C^7H^{16}AzO^2$ des morues gâtées ; la *mytilotoxine* $C^6H^{15}AzO^2$ des moules vénéneuses ; la *typhotoxine* $C^7H^{17}AzO^2$, alcaloïde des cultures pures du bacille typhogène de Koch-Eberth ; la *tétanine* $C^{13}H^{32}Az^2O^4$, extraite par Brieger d'une culture du microbe du tétanos, étudiée par Nicolaier et Rosenbach. Elle détermine le tétanos chez les souris ; la *tétanotoxine*, dédoublable en carbylamine et sulfocyanure d'allyle ; la *toxine* ; qui détermine un tétanos bien caractérisé, et la *spasmotoxine* l'accompagnent. La dernière se produit surtout avec les cultures faites dans le lait. Il faut signaler enfin les deux ptomaïnes que M. G. Pouchet a extraites des chairs corrompues $C^5H^{12}Az^2O^4$ et $C^7H^{18}Az^2O^6$ et la base trouvée par Oser dans la levure de bière $C^{13}H^{20}Az^4$. A ces divers alcaloïdes il faut encore ajouter la méthylamine, la triméthylamine et la diéthylamine.

On ne saurait faire ici une étude détaillée de la plupart de ces bases : plusieurs ne sont point des alcaloïdes aromatiques, et beaucoup d'entre elles sont d'ailleurs encore trop mal connues. On pourra consulter à leur sujet les travaux spéciaux de MM. Selmi, A. Gautier, Briegger, Pouchet, Pœhl. Nous nous bornerons ici à décrire seulement l'*ergotinine*.

**Ergotinine** $C^{35}H^{40}Az^4O^6$. — Elle a été découverte par Tanret en 1875. L'ergot de seigle, produit par le *Claviceps purpurea*, est bien pulvérisé et épuisé par de l'alcool à 95°, celui-ci est distillé et le résidu additionné de soude est agité avec beaucoup d'éther. Cette solution éthérée est lavée à l'eau, puis acidulée d'un peu d'acide citrique. Il se sépare une

liqueur acide qu'on alcalinise avec du carbonate de potasse et qu'on agite enfin avec de nouvel éther qui dissout l'alcaloïde. On distille l'éther jusqu'à ce qu'il se trouble et on abandonne au repos. L'ergotinine cristallise alors en fines aiguilles qui deviennent facilement amorphes sous l'influence de la lumière. Ses solutions douées d'une fluorescence violette s'altèrent facilement. L'ergotinine est insoluble dans l'eau. Elle est fortement dextrogyre.

C'est une base faible. Ses sels sont cristallisables et rougissent le tournesol. La soude en précipite la base. Le *chlorhydrate* répond à la formule $C^{35}H^{40}Az^{4}O^{6},HCl$.

La réaction suivante permet de la caractériser : mêlée d'acide sulfurique et d'un peu d'éther acétique, l'ergotinine donne une couleur orange qui passe rapidement au violet et au bleu.

L'ergot de seigle excite la contractilité des fibres musculaires lisses, en particulier de la matrice et des vaisseaux sanguins.

---

III

# SÉRIE SEMI-AROMATIQUE

Dans cette troisième subdivision des corps cycliques nous réunissons les séries intermédiaires entre les corps aromatiques proprement dits et les corps acycliques, savoir : les *composés d'addition aux corps aromatiques ;* les diverses séries d'*hydrocarbures* $C^{10}H^{16}$ *et* $C^{n10}H^{n16}$, les *camphres et bornéols*, enfin le *furfurane*, le *thiophène* et le *pyrrol*.

Les corps cyanuriques et uriques devraient être aussi traités à cette place, mais ils seront plus utilement placés dans notre Troisième volume, lorsque nous traiterons de dérivés des albuminoïdes.

---

## CINQUANTE-DEUXIÈME LEÇON

COMPOSÉS D'ADDITION A LA BENZINE, A LA NAPHTALINE ET A LEURS HOMOLOGUES. HEXACHLORURES DE BENZINE. — INOSITE. — ACIDE QUINIQUE.

---

### COMPOSÉS D'ADDITION AUX CORPS AROMATIQUES

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène naissant, le chlore ou le brome sur les composés appartenant aux séries benzénique, naphtalique, anthracé-

nique, etc.; ces divers éléments peuvent se fixer directement, par simple addition, sur ces hydrocarbures cycliques ou sur leurs dérivés et donner ainsi naissance à des composés qui se rattachent, il est vrai, aux corps aromatiques proprement dits par plusieurs propriétés générales, aussi bien que par leur origine, mais qui souvent sont doués d'une stabilité propre qui leur permet de devenir le point de départ d'une série de combinaisons nouvelles dont les corps d'addition ainsi formés constituent les premiers représentants de ce nouveau mode de saturation. C'est ainsi, pour prendre un exemple, que nous avons vu les bases pyridiques dont le noyau hexagonal répond au degré de saturation de la benzine, s'annexer facilement six atomes d'hydrogène et donner de nouvelles bases, telles que la pipéridine ou hexahydropyridine :

```
          H  H
           \/
           C
         /   \
H>C           C<H
H               H
   |          |
H>C           C<H
H               H
         \   /
          AzH
```

Ainsi constituée, cette pipéridine peut devenir à son tour le point de départ d'une série de dérivés répondant à ce type nouveau, dérivés qui ne seront plus pyridiques mais pipéridiques.

De même, lorsqu'on fait agir sur les homologues de la benzine, l'hydrogène naissant que produit soit l'acide iodhydrique chauffé à 280°, soit l'iodure de phosphonium, soit l'amalgame de sodium, on peut obtenir, suivant les cas, un composé complètement saturé d'hydrogène, tel que $C^6H^{14}$ ou $C^7H^{16}$, ou bien une série d'hydrocarbures en $C^nH^{2n}$...$C^nH^{2n-2}$...$C^nH^{2n-4}$ aptes à donner chacun naissance à des familles de dérivés correspondants à ces divers modes de saturation.

De Wreden, en traitant les homologues supérieurs de la benzine par l'acide iodhydrique, obtint des hydrocarbures en $C^nH^{2n}$ très stables, denses, pouvant dans certaines conditions régénérer les composés aromatiques dont ils proviennent. Les *pétroles du Caucase*, hydrocarbures naturels en $C^nH^{2n}$ qui se comportent comme des corps saturés, semblent appartenir à cette série.

L'action plus maniable de l'iodure de phosphonium a permis à Baeyer de préparer vers 350°, avec le *toluène*, un dihydrure $C^6H^5(CH^3)[H^2]$ ; avec le métaxylène $C^6H^4(CH^3)^2_{1.3}$, un *tétrahydroxylène* $C^6H^4(CH^3)^2_{1.3}[H^2.H^2]$ ; avec le *mésitylène* $C^6H^3(CH^3)^3_{1.3.5}$, un *hexahydromésitylène* $C^6H^3(CH^3)^3_{1.3.5}[H^2.H^2.H^2]$.

Tous ces produits, dans lesquels de l'hydrogène s'ajoute aux corps aromatiques, s'expliquent bien si l'on suppose que pour chaque addition de $H^2$ une des doubles liaisons du noyau benzénique vient s'ouvrir pour permettre la formation d'un dihydrure. Ainsi l'on aura :

```
                       H   CH³                                     H   CH³
                        \ /                                         \ /
    C-CH³                C                  C-CH³                    C
   //   \          H    / \                //   \             H     / \
 HC      CH        H >C     CH           HC      CH           H >C     C< H
  |      ||           |     ||            |      ||               |     |   H
 HC      CH          HC     CH           HC      C-CH³           HC     C< H
   \\   /              \\  /               \\   /                  \\  /    CH³
    CH                  CH                  CH                      CH
 Toluène.         Dihydrotoluène.        Métaxylène.      Tétrahydrométaxylène.
```

Il est remarquable de voir chaque chaîne latérale $CH^3$ de l'hydrocarbure aromatique initial entraîner l'addition de $H^2$ : le toluène $C^6H^5(CH^3)$ fixe en effet 2H, le xylène ou diméthylbenzine en fixe quatre, et le mésitylène $C^6H^3)CH^3)^3$ en fixe six.

Une remarque analogue peut être faite à propos des dérivés acides. Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, les acides aromatiques s'assimilent aussi de l'hydrogène, le nombre d'atomes H que les acides polybasiques à valence paire s'annexent ainsi, est égal à celui des $CO^2H$ qui entre dans leur molécule. L'hydrogénation des acides correspondants donne les acides dihydrophtalique $C^6H^4(CO^2H)^2[H^2]$ ; tétrahydropyromellique $C^6H^2(CO^2H)^4[H^4]$ et hexahydromellique $C^6(CO^2H)^6[H^6]$.

Les térébènes $C^{10}H^{16}$ et leurs nombreux isomères constituent des dihydrures naturels de cymène ou $C^6H^4[H^2] < {CH^3 \atop C^3H^5}$. Traitée par les oxydants, l'essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$ perd les deux atomes d'hydrogène pour ainsi dire surajoutés à son noyau aromatique, et donne du cymène $C^6H^4 < {CH^3 \atop C^3H^7}$.

La naphtaline $C^{10}H^8$, l'anthracène $C^{14}H^{10}$, le phénanthrène, etc., s'hydrogénisent aussi avec la plus grande facilité. La naphtaline donne depuis la dihydronaphtaline jusqu'à la dodécahydronaphtaline $C^{10}H^{20}$.

De la même façon que l'hydrogène, le chlore et le brome peuvent s'unir à la benzine et aux autres hydrocarbures aromatiques, aussi bien qu'aux corps oxygénés qui en dérivent, pour donner naissance à des composés d'addition assez stables, tels que les hexachlorures de benzine $C^6H^6[Cl^6]$, le tétrachlorure de naphtaline $C^{10}H^8[Cl^4]$, le dichlorure de pentachlorophénol $C^6Cl^5OH[Cl^2]$, etc., etc.

Ces divers composés d'addition sont encore aujourd'hui généralement peu connus, et leur histoire particulière ne présenterait le plus souvent qu'un faible intérêt ; nous ne décrirons donc ici que ceux qui constituent d'importantes séries, tels que les dérivés térébéniques ou pétroliques ; ou bien les corps particuliers qui, tels que l'acide quinique, l'inosite, l'essence de térébenthine, les camphres, etc..., sont remarquables par leurs propriétés ou par leurs applications.

## HYDRURES DE BENZINE ET HOMOLOGUES — PÉTROLE DU CAUCASE

**Hydrure de benzine et homologues.** — Soumise à l'action de l'hydrogène naissant que fournit l'iodure de phosphonium, la benzine ne s'hydrogénise pas ; les homologues au contraire absorbent assez facilement autant de molécules d'hydrogène $H^2$ qu'ils ont de chaînons hydrocarbonés. Mais cette règle n'a rien d'absolu et l'on peut arriver par l'acide iodhydrique jusqu'au terme saturé acyclique $C^nH^{2n+2}$.

Parmi les corps ainsi formés, les plus stables appartiennent au type $C^nH^{2n}$ ; c'est à ce degré de saturation relatif que l'on s'arrête le plus souvent lorsqu'on prend comme réducteurs l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré ou l'acide iodhydrique non complètement concentré. Au contraire les hydrocarbures en $C^nH^{2n-2}$ et $C^nH^{2n-4}$ sont très instables, très oxydables, même à la température ordinaire et à l'air. Ils se polymérisent et se résinifient facilement. C'est ainsi que le *tétrahydrométaxylène* $C^6H^4(CH^3)^2_{1.3}[H^4]$ attire l'oxygène de l'air, et donne ainsi les acides métaphtalique et métatoluique qui témoignent de sa constitution cyclique.

**Pétroles du Caucase** (¹). — Parmi les hydrures semi-aromatiques naturels, nous citerons ceux qui composent la plus grande partie des *pétroles du Caucase*. Ils répondent à la formule générale $C^nH^{2n}$, mais ils se conduisent comme des corps très stables et pour ainsi dire saturés (*Schützenberger et Jonine*). Ils se distinguent ainsi de leurs isomères les carbures éthyléniques.

Les hydrocarbures en $C^nH^{2n}$ des pétroles du Caucase, tels que l'hexahydrobenzine $C^6H^{12}$ et ses homologues, constituent des chaînes fermées *sans double liaison*, telles que :

```
        H-C-H                          H-C-CH³
   H>C/     \C<H                  H>C/     \C<H
   H         H                    H         H
      |      |         ou            |      |        ; etc.
   H>C       C<H                  H>C       C<H
   H  \     / H                   H  \     / H
        H-C-H                          H-C-H
        C⁶H¹²                          C⁷H¹⁴
```

De Wreden a retiré de ces pétroles trois hydrocarbures principaux, qu'il nomme :

| | | |
|---|---|---|
| *Hexahydrobenzine* . . . . . | $C^6H^6[H^6]$ | bouillant à 69° |
| *Hexahydrotoluène*. . . . . . | $C^6H^5.CH^3[H^6]$ | — 97° |
| *Hexahydroxylène*. . . . . . | $C^6H^4(CH^3)^2[H^6]$ | — 187° |

ils sont accompagnés de méta-méthylpropylbenzine, de tétraméthylbenzine et de propylnaphtaline.

(¹) Voir t. II, p. 86, pour les *pétroles d'Amérique*.

Le rouge sombre suffit souvent à dissocier les hydrures pétroléiques en hydrogène et carbures benzéniques (*Schutzenberger*) :

Les hydrocarbures des pétroles du Caucase sont lentement attaqués, même à froid, par l'acide nitrique fumant. Beilstein a préparé avec eux l'hexahydrobenzine nitrée $C^6H^{11}(AzO^2)$ bouillant à 210°, et quelques autres corps nitrés semblables. Traités par l'acide sulfurique, ces hydrocarbures donnent des composés mono- et disulfonés présentant les caractères généraux des acides aromatiques semblablement constitués. Ils fournissent aussi des composés de substitution chlorés, bromés, etc. ; mais, traités par les alcalis, ces produits substitués se résinifient généralement et se détruisent sans produire ni alcool, ni phénol correspondants.

**Hydronaphtaline, hydroanthracène, etc.** — La naphtaline soumise à l'action de l'hydrogène naissant (HI fumant ou $PH^4I$) donne les hydrures

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C^{10}H^8[H^2]$ | bouillant à | 205° | $C^{10}H^8[H^8]$ | bouillant à | 187° |
| $C^{10}H^8[H^4]$ | — | 201° | $C^{10}H^8[H^{10}]$ | — | 177° |
| $C^{10}H^8[H^6]$ | — | 197° | $C^{10}H^8[H^{12}]$ | — | 155° |

Le dernier de ces hydrures est un *hexahydrocymène* que n'attaque ni l'acide sulfurique, ni l'acide nitrique fumant ; le brome forme avec lui un composé de substitution.

L'anthracène $C^{14}H^{10}$ donne naissance à un *dihydrure* $C^{14}H^{10}[H^2]$ et à un *hexahydrure* $C^{14}H^{10}[H^6]$ (*Graebe et Libermann*). Le premier se dédouble au rouge, ou par l'acide sulfurique, en hydrogène et en anthracène. Le second se détruit à peu près dans ces mêmes conditions. Chauffé avec un excès d'acide iodhydrique concentré, l'anthracène donne de l'hydrure de tétradécylène $C^{14}H^{30}$ et de l'hydrure d'heptylène $C^7H^{16}$ (*Berthelot*).

### PRODUITS D'ADDITION CHLORÉS, BROMÉS, OXHYDRILÉS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Le chlore, le brome, l'acide hypochloreux, etc. s'ajoutent facilement aux hydrocarbures aromatiques, surtout lorsque ceux-ci ont été déjà partiellement chlorés ou bromés. Ainsi l'on connaît :

| | |
|---|---|
| les di-, tétra-, hexachlorures de benzine chlorée. | $C^6H^4Cl^2[Cl^2]$ et $[Cl^6]$ ; |
| l'hexachlorure de benzine. . . . . . . . . . | $C^6H^6[Cl^6]$ ; |
| le di- et le tétrachlorure de naphtaline . . . . | $C^{10}H^8[Cl^2]$ et $[Cl^4]$ ; |
| le dichlorure de pentachlorophénol. . . . . . | $C^6Cl^5(OH)[Cl^2]$, |
| etc. | etc. |

Un acide végétal important, l'*acide quinique*, peut être considéré comme l'hexahydrure de l'acide *tétraoxybenzoïque* $C^6H(OH)^4(CO^2H)[H^6]$.

L'*inosite* n'est autre que l'hexahydrure de l'hexaphénolbenzénique $C^6(OH)^6[H^6]$.

De ces nombreux dérivés d'addition nous ne décrirons ici que les hexachlorures de benzine, l'inosite et l'acide quinique.

### HEXACHLORURE DE BENZINE.

En agissant sur la benzine sous l'influence de la lumière du soleil et à la température ordinaire, le chlore donne naissance au composé d'addition $C^6H^6[Cl^6]$ (*Mitscherlich*). C'est l'α-hexachlorure de benzine, corps bien cristallisé déjà depuis longtemps connu. Il fond à 157° et bout vers 288°. La potasse alcoolique lui enlève 3HCl et le transforme en trichlorobenzine symétrique $C^6H^3Cl^3$.

Si l'on fait agir le chlore sur la vapeur de benzine bouillante, on obtient un mélange du corps précédent et d'un isomère le β-hexachlorure que l'on peut en séparer en détruisant le corps α par ébullition avec du cyanure de potassium qui le transforme en benzine trichlorée sans toucher à son isomère β. Il ne reste plus alors qu'à purifier ce dernier par sublimation (*J. Meunier*). L'hexachlorure-β $C^6H^6Cl^6$ fond et bout à 310°. Il cristallise en octaèdres réguliers. La chaleur et les alcalis le décomposent comme le composé α.

### INOSITE

$C^6(OH)^6[H]^6$

Nous avons donné (p. 286), une description de ce corps : mais depuis [illegible]. un remarquable travail de M. Maquenne est intervenu qui nous [illegible] a permis, non seulement d'extraire l'inosite pure et en quantité des feuilles [illegible]s de noyer où M. Tanret l'avait signalée déjà, mais qui a montré de plu[illegible]s que cette substance doit être considérée comme un alcool cyclique hexa[illegible]a-basique six fois secondaire, répondant à la formule de l'hexaphén[illegible]ol hexahydrogéné :

$$
\begin{array}{ccc}
 & H\text{-}C\text{-}OH & \\
\overset{H}{OH} \diagdown C & & C \diagup \overset{H}{OH} \\
\overset{H}{OH} \diagup C & & C \diagdown \overset{H}{OH} \\
 & HO\text{-}C\text{-}H &
\end{array}
$$

Voici quelques détails complémentaires sur la préparation et les pr[illegible]o-priétés de l'inosite. L'extrait de feuilles de noyer, traité d'abord par [illegible]un lait de chaux et par l'acétate de plomb, est filtré et additionné [illegible]de sous-acétate plombique qui précipite l'inosite. Ce précipité est lavé, m[illegible]is en suspension dans l'eau, et décomposé par l'hydrogène sulfuré ; la liqueur filtrée est concentrée jusqu'à consistance de sirop, et additionn[illegible]ée

à l'ébullition de 7 à 8 % d'acide azotique qui la décolore presque aussitôt. On mélange alors la solution de 4 à 5 volumes d'alcool et d'un volume d'éther qui précipitent l'inosite, que l'on peut purifier en la traitant encore une fois par l'acide azotique et l'alcool éthéré.

L'inosite n'est attaquée ni par les acides, ni par les alcalis étendus. Elle ne se combine pas au bisulfite de soude. Elle ne s'hydrogénise pas par l'amalgame de sodium. Les haloïdes n'agissent pas sensiblement sur elle à froid. A 100° le brome la brunit. Les acides oxygénés aqueux ne l'oxydent point et ne la dédoublent point. Chauffée à 170° avec un excès d'acide iodhydrique (*Densité*=1,85), elle se réduit partiellement, et donne *un peu de benzine et de triiodophénol.*

L'acide nitrique concentré la change partiellement en cristaux noirs, lamelleux. Ils constituent la tétroxyquinone $C^6(O^2)(OH)^4$, qui peut être transformée en triquinone hydratée $C^6(O^2)(O^2)(O^2)+8H^2O$.

Chauffée avec de l'eau, cette triquinone se colore en jaune; si après évaporation on neutralise la liqueur par de la potasse, on obtient une belle cristallisation de croconate de potassium, $C^5K^2O^5,2H^2O$, etc.

Toutes ces réactions étant communes d'une part à l'inosite, de l'autre à l'hexaoxybenzine $C^6(OH)^6$ (p. 455), il en résulte que l'inosite est bien l'hexahydrure de cet hexaphénol. Elle répond donc à la formule cyclique $C^6(OH)^6[H^6]$ (*Maquenne, Compt. Rend. Acad. Sc.*, t. CIV, p. 297).

## ACIDE QUINIQUE

$[C^7H^{12}O^6$ ou $C^6H(OH)^4(CO^2H)[H^6]$.

Cet acide découvert en 1790 par Hofmann, existe dans les quinquinas, le café, les *Ilex*, *Ligustrum*, *Quercus*, *Ulmus*, dans le *Vaccinier myrtille*, le Lière, etc.

Dans la préparation de la quinine par le procédé de Pelletier et Caventou, lorsqu'on a saturé les extraits acides de l'écorce par un lait de chaux, le quinate de calcium reste dissous. On évapore les liqueurs à sec, on lave le résidu à l'alcool, et on le reprend par de l'eau bouillante en présence d'un peu de noir animal; la solution concentrée laisse cristalliser le quinate de chaux; on le transforme par le sous-acétate de plomb en quinate plombique qu'on lave et décompose par l'hydrogène sulfuré. On filtre, concentre et fait cristalliser l'acide quinique.

Il se présente en prismes rhomboïdaux hydratés, solubles dans 2,5 parties d'eau froide, peu solubles dans l'alcool fort. Il est lévogyre. Il fond à 161° en perdant son eau de cristallisation. Vers 210°-220° il se change en *quinide* $C^7H^{10}O^5$, en même temps qu'il donne un peu d'acide carbohydroquinonique. Chauffé plus fort, il se décompose en

donnant de l'hydroquinone mélangée de phénol, de benzine et d'acide benzoïque :

$$C^7H^{12}O^6 = C^6H^6O^2 + CO + 3H^2O.$$

Acide quinique. Hydroquinone.

Le brome transforme l'acide quinique en acide carbohydroquinonique.

Traité par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, il donne la quinone $C^6H^4O^2$ :

$$C^7H^{12}O^6 + O^2 = C^6H^4O^2 + CO^2 + 4H^2O.$$

D'après ces caractères, l'acide quinique répond à la constitution :

```
            H H
             \/
             C
           /   \
   H  > C         C < H
   OH               < OH
        |         |
   OH > C         C < H
   H                < OH
           \   /
             C
            / \
         CO²H  H
```

Ingéré, cet acide passe à l'état d'acides benzoïque et hippurique ; il est excrété sous cette forme.

Les *quinates* sont solubles et cristallisables. Celui de chaux forme des lames rhomboïdales qui se dissolvent dans six fois leur poids d'eau à 16°.

---

## CINQUANTE-TROISIÈME LEÇON

### CARBURES TÉRÉBÉNIQUES OU TERPÈNES.

La série des *carbures térébéniques* ou *terpènes* comprend un ensemble très varié de carbures répondant tous à la formule $C^{10}H^{16}$ ou à un multiple de cette formule. Leur composition commune en $C^nH^{2n-4}$ et leurs propriétés en font une série intermédiaire entre celles des hydrocarbures acycliques en $C^nH^{2n+2}$ ; $C^nH^{2n}$ ; $C^nH^{2n-2}$, et la série des hydrocarbures aromatiques en $C^nH^{2n-6}$.

Au point de vue de leurs synthèses et de leurs dédoublements, les terpènes confinent à la fois aux corps cycliques et acycliques. En effet, on peut obtenir un carbure identique au *terpilène* $C^{10}H^{16}$, en chauffant à 280°, soit l'*isoprène* ou *propylacétylène* $CH{\equiv}C\text{-}C^3H^7$, soit le *valérylène* $C^5H^8$ qui dérive de l'amylène $C^5H^{10}$. Réciproquement la vapeur d'essence de térébenthine chauffée au rouge à peine visible

reproduit une certaine proportion d'hydrocarbures en $C^5H^8$ (*Tilden*).

D'autre part les terpènes, et en particulier le térébenthène, hydrocarbure naturel de l'essence de térébenthine, peuvent perdre aisément, par la chaleur ou par les oxydants, 2 atomes d'hydrogène et se transformer en cymène ou paraméthyl-isopropylbenzine :

$$\underset{\text{Térébenthène.}}{C^{10}H^{16}} = \underset{\text{Cymène.}}{C^6H^4(CH^3)_1(C^3H^7)_4} + H^2.$$

Enfin, les terpènes peuvent, en s'oxydant plus complètement, donner l'acide parabenzène-dicarbonique ou acide paraphtalique $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.4}$.

De ces deux dernières réactions l'on a conclu que le térébenthène $C^{10}H^{16}$ devait être conçu comme formé par une chaîne hexagonale sur laquelle viennent se greffer un méthyle et un isopropyle en positions relatives 1 et 4, formant ainsi une sorte de chaîne benzénique dans laquelle n'existent que deux doubles liaisons, la troisième ayant disparu par l'assimilation d'atomes d'hydrogène surnuméraires [1]. Cette conception conduit au schéma :

```
          C-CH³
        /   \\
H>C           CH
H
   |          |
H>C           CH
H
        \   //
          C-C³H⁷
```

qui s'applique en particulier au térébenthène de l'essence de térébenthine.

### *Classification des carbures térébéniques.*

Les terpènes [2] peuvent se classer, suivant leur poids moléculaire proportionnel à leur densité de vapeur, en *carbures monotérébéniques*

[1] Cette hypothèse n'est cependant pas universellement adoptée. M. Flawitsky a donné au térébenthène la formule :

```
CH³ > CH-CH-CH=CH-C≡C-CH³.
CH³      |
         CH³
```

L'hypothèse de M. Flawitsky ne nous paraît pas s'adapter aux faits, expliquer entre autres, la transformation des térébenthènes en paracymène. Mais rien ne s'oppose à ce qu'on représente la molécule de térébenthène par la chaîne ouverte :

```
-H²C-C=CH-CH=C-CH²-
     |        |
     C³H⁷     CH³   ,
```

qui indique que cette substance peut absorber directement O, HCl, Br², à la façon des hydrocarbures à chaînes ouvertes $H^2$ et non $H^4$ comme le demande la loi d'hydrogénation des hydrocarbures cycliques (p. 632), en même temps que perdant deux de ses atomes H extrêmes et fermant sa chaîne par les deux bouts, elle donne naissance au cymène. La formule du camphre devient dans cette hypothèse :

```
-H²C-C=CH-CH=C-CH(OH)-
     |        |
     C³H⁷     CH³   .
```

[2] Nous ne parlons ici que des terpènes en $C^{10}H^{16}$ et de leurs polymères ; les autres

$C^{10}H^{16}$ ; *carbures sesquitérébéniques* $C^{15}H^{24}$, et *carbures ditérébéniques* $C^{20}H^{32}$ ou plus généralement *polytérébéniques* $C^{10n}H^{16n}$.

**Carbures monotérébéniques proprement dits ou terpènes** $C^{10}H^{16}$. — La portion volatile des essences naturelles contient d'une façon presque constante quelques-uns des carbures térébéniques. Nous trouvons des térébenthènes dans la plupart des plantes de la famille des *Conifères*, des *Aurantiacées*, *Térébenthacées*, *Pipéracées*, *Liliacées* dans beaucoup de *Légumineuses*, etc.

Quelle que soit leur origine végétale, tous ces hydrocarbures bouillent, les uns vers 155°, les autres vers 175°, très rarement plus haut que 180° ; leur densité à l'état liquide oscille entre 0.85 et 0.88.

Les divers isomères qui composent cette classe diffèrent entre eux :

1° Par leur odeur plus ou moins agréable et spéciale ;

2° Par leur pouvoir rotatoire, tantôt nul, tantôt et plus souvent droit ou gauche. Ce pouvoir peut changer de sens quand on passe d'une variété à l'autre dans une même espèce végétale ;

3° Par l'action de la chaleur ou des réactifs qui tendent à polymériser ou modifier plus ou moins facilement ces divers hydrocarbures ;

4° Par la réaction de l'acide chlorhydrique, qui donne avec certains d'entre eux des monochlorhydrates $C^{10}H^{16}.HCl$, avec d'autres des dichlorhydrates $C^{10}H^{16},2HCl$.

**Carbures sesquitérébéniques** $C^{15}H^{24}$. — Ces carbures bouillent généralement de 255 à 280° ; très rarement de 280 à 300°. Leur densité est voisine de 0,92. Les essences de cubèbe et de copahu appartiennent à ce groupe.

**Carbures ditérébéniques** $C^{20}H^{32}$. — Ce sont des liquides visqueux. Leur densité est voisine de 0,95. Ils bouillent vers 400°. Ils résultent généralement de l'action de la chaleur sur les carbures monotérébéniques.

**Carbures polytérébéniques** $C^{10n}H^{16n}$. — Ce sont des corps résinoïdes, solides, amorphes : parmi eux citons la colophane, la gutta-percha, le caoutchouc, etc. Ils se forment quelquefois directement dans les latex végétaux, mais ils résultent le plus souvent de l'action d'une chaleur modérée ou des réactifs polymérisants sur des hydrocarbures isomères plus simples. Réciproquement lorsqu'on les chauffe suffisamment ils reproduisent une petite quantité de ces hydrocarbures moins condensés, en même temps qu'une partie de leur molécule se détruit

hydrocarbures en $C^nH^{2n-4}$ sont à peine connus. On verra plus loin (p. 657), que le canthareène $C^8H^{12}$, ou *hydrure d'orthoxylène*, est une sorte de terpène appartenant à cette famille, mais où les chaînes latérales sont en position *ortho* et non *para*.

## TERPÈNES

$C^{10}H^{16}$

Les *terpènes* ou *carbures monotérébéniques* se rencontrent, ainsi qu'on l'a dit, dans beaucoup d'essences et de baumes dont ils constituent la partie liquide principale. Les divers pins et sapins : ***Pinus abies*, *P. larix*, *P. picea***, etc., les genévriers et les plantes de la famille des Térébinthacées les amassent surtout dans les vacuoles de leur liber ; les essences d'orange, de citron, bergamote, lavande, coriandre, camomille, houblon, valériane, poivre, élémi, giroflée, etc. ; sont principalement formées de terpènes ; les baumes de Tolu, du Pérou, etc., en contiennent également. On peut les extraire assez aisément en distillant ces baumes ou essences avec la vapeur d'eau. Ces hydrures de carbone se trouvent mélangés dans les produits naturels à d'autres hydrocarbures volatils, en particulier au cymène, à des composés cristallisables oxygénés : aldéhydes, camphres, ou phénols ; à des polymères en $(C^{10}H^{16})^n$, enfin à des acides : acides acétique et formique en particulier.

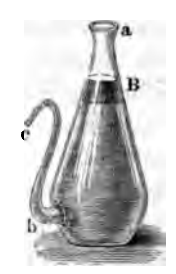



Fig. 124. Récipient florentin pour recueillir les essences qui distillent avec la vapeur d'eau.

Tous ces carbures naturels, aussi bien que les isomères qui en dérivent sous l'influence des réactifs, sont liquides, à l'exception des *camphènes*, produits artificiels qui résultent de la régénération de l'hydrocarbure après sa transformation préalable en chlorhydrate.

La plupart des terpènes agissent sur la lumière polarisée qu'ils dévient à droite ou à gauche. Cette déviation diminue généralement lorsqu'ils sont soumis à l'action d'une chaleur moyenne prolongée ou bien aux réactifs puissants, comme si ce pouvoir rotatoire était l'une des plus fragiles propriétés de ces molécules.

Les carbures térébéniques donnent naissance à des isomères et à des polymères sous l'influence des agents les plus variés : chaleur, oxygène, acides, etc. Mais l'on peut dire qu'en dehors du *térébenthène* directement extrait de l'essence de térébenthine, et du *citrène* provenant de l'essence du citron, ces transformations sont encore mal connues. Pour le térébenthène et ses dérivés, qui nous serviront comme de types dans l'étude complexe de ces divers hydrocarbures, les caractères généraux ou distinctifs des isoméries les plus importantes peuvent se résumer de la façon suivante :

(*a*) Les ***térébenthènes***, ou carbures monotérébéniques naturels, sont liquides, et bouillent vers 156°. Ils s'unissent avec légère élévation de température à une seule molécule d'acide chlorhydrique HCl, et donnent

deux monochlorhydrates, l'un liquide, l'autre solide, que l'eau décompose difficilement.

(*b*) L'*isotérébenthène* correspondant au térébenthène de l'essence de térébenthine, et sans doute tous les isotérébenthènes dérivant des térébenthènes naturels isomères du précédent, se produisent lorsqu'on chauffe ces térébenthènes jusqu'à l'ébullition en présence de l'oxygène de l'air.

L'*isotérébenthène* $C^{20}H^{16}$ ordinaire est liquide, son odeur est citronnée, il bout à 175° et non plus à 156°,5 comme l'hydrocarbure naturel dont il provient. Les *isotérébenthènes* ou *limonènes* (*hespéridène*, *citrène*, *carvène*, etc.) s'unissent plus facilement que les térébenthènes à l'acide chlorhydrique et donnent des dichlorhydrates. Leurs monochlorhydrates sont isomères de ceux des térébenthènes et plus difficilement dissociables qu'eux. Leurs indices de réfraction sont plus élevés.

(*c*) Les *camphènes*, remarquables par leur état solide, s'obtiennent en traitant les monochlorhydrates solides de térébenthènes par les alcalis ou les sels alcalins. Ils sont toujours actifs sur la lumière polarisée. Les camphènes ne s'unissent que difficilement au gaz chlorhydrique et ne donnent qu'un monochlorhydrate solide. Ils ont à peu près le même point d'ébullition que les térébenthènes dont ils dérivent.

(*d*) Le *térébène* ordinaire provient de l'action de l'acide sulfurique ou chlorhydrique sur le térébenthène. On a réservé ce nom à l'hydrocarbure inactif et liquide qui accompagne le camphène lorsque les acides modifient le térébenthène. Le térébène ne donne que lentement un monochlorhydrate solide.

(*e*) Le *terpilène* fut obtenu d'abord par M. Berthelot en traitant le dichlorhydrate de térébenthène par les métaux alcalins; le *terpilène*, et les hydrocarbures qui doivent être classés avec lui, sont assez facilement oxydables, et généralement dénués de pouvoir rotatoire [1]. Ils se distinguent des autres terpènes par leur propriété de s'unir facilement et d'emblée à 2 HCl pour former un dichlorhydrate cristallisé.

Ainsi : *térébenthènes*, *isotérébenthènes*, *camphènes*, *térébènes* et *terpilènes*, tels sont les cinq types d'hydrocarbures terpéniques que nous rencontrons parmi les terpènes naturels et les hydrocarbures isomères auxquels ils donnent naissance sous l'influence de la chaleur et des divers réactifs. Chacun de ces types est à son tour susceptible de modifications physiques dans son pouvoir rotatoire, son point d'ébullition, sa forme cristalline, son odeur, son mode de polymérisation, etc. On comprend donc que l'étude de ces hydrocarbures soit l'un des sujets les plus délicats de la chimie organique.

(1) MM. G. Bouchardat et Lafont, en traitant l'essence de térébenthine par l'acide chromique dans le but de l'oxyder, ont obtenu un terpilène lévogyre où $[\alpha]_D$ est voisin de 50°.

Aux caractères ci-dessus nous ajouterons encore quelques traits propres à distinguer chacune des cinq classes de carbures térébéniques :

1° L'*oxydabilité* des isotérébenthènes est beaucoup plus grande que celle des térébenthènes, qui s'oxydent eux-mêmes plus facilement que les térébènes.

2° L'eau à 100° décompose facilement les monochlorhydrates de terpènes, à l'exception de ceux de térébenthènes et d'isotérébenthènes. Le chlorhydrate de camphène et l'éther chlorhydrique du bornéol (Voir p. 650) régénèrent ainsi des *camphènes* solides, tandis que les chlorhydrates de térébène reproduisent un carbure liquide.

3° Les *térébenthènes* donnent en présence du brome et à froid des bibromures liquides $C^{10}H^{16}Br^2$. Les isotérébenthènes se transforment en tétrabromures $C^{20}H^{16}Br^4$ (*Wallach; Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 730).

4° Les isotérébenthènes, les camphènes, le térébène et le terpilène peuvent être régénérés de leurs chlorhydrates avec les caractères qu'ils possédaient auparavant ; les térébenthènes, au contraire, sont définitivement transformés en isotérébenthènes, camphènes ou térébènes : ils ne sortent pas de leurs combinaisons avec leurs caractères primitifs.

## TÉRÉBENTHÈNE

$C^{10}H^{16}$

On appelle plus spécialement *térébenthène* le carbure contenu dans l'essence de térébenthine, mais ce nom a été généralisé et appliqué à tous les hydrocarbures naturels extraits des essences végétales, répondant à la composition $C^{10}H^{16}$ et aux caractères généraux des térébenthènes tels qu'ils viennent d'être exposés. L'étude du térébenthène ordinaire servira de modèle pour tous les autres, d'autant que seule elle est presque achevée aujourd'hui, grâce aux belles et patientes recherches de M. Berthelot, et après lui de MM. Riban, Tilden, G. Bouchardat, etc.

**Origine ; préparation.** — La *térébenthine* est le suc odorant, résineux, semi-liquide, qui s'écoule des incisions faites aux arbres de la famille des Conifères et des Térébinthacées. La récolte a lieu d'avril à novembre. La résine qui s'écoule des blessures est recueillie dans de petits pots fixés au tronc : un arbre de 25 à 30 ans fournit ainsi de 2 à 3 kilogrammes par an de résine brute. On donne le nom de *galipot* à la résine solidifiée qui forme de longues traînées le long de l'écorce.

Ces sucs résineux sont des mélanges très complexes ; on y trouve, à côté de l'essence $C^{10}H^{16}$, les acides sylvique, pimarique, acétique, formique, etc., des résines en partie oxygénées $(C^{10}H^{16}O)^n$, de la gomme, de l'amidon, de la cire, etc. La matière brute qui s'est écoulée de la blessure faite au tronc est placée dans de grands appareils en cuivre et

distillée soit directement, soit dans un courant de vapeur d'eau. Elle fournit environ 15 pour 100 d'essence volatile. Le résidu constitue l'*arcanson* ou *colophane*.

Parmi les essences de térébenthine commerciales, on distingue :

(*a*) L'*essence de térébenthine française*, extraite du *Pinus maritima*. Elle est lévogyre. Elle fournit un térébenthène $C^{10}H^{16}$ déviant à gauche ;

(*b*) L'*essence américaine*, appelée aussi *anglaise*, provenant du *Pinus australis*. Elle est dextrogyre et fournit l'australène $C^{10}H^{16}$ ;

(*c*) L'*essence allemande*, extraite des *Pinus sylvestris, nigra, abies*; elle est dextrogyre ;

(*d*) L'*essence russe* que fournissent les *Pinus Ledebourdii et sylvestris*. Elle est aussi dextrogyre ;

(*e*) Enfin l'*essence de térébenthine de Venise*, produite par le *Larix europea* ou *mélèze*.

Chacune de ces espèces donne un térébenthène $C^{10}H^{16}$ spécial.

Pour obtenir cet hydrocarbure, *térébenthène* ou *australène*, sans qu'il ait éprouvé de modifications, il faut mélanger d'abord la térébenthine brute avec du carbonate de potasse qui sature les acides, et distiller en fractionnant ensuite l'essence volatile dans le vide.

On obtient ainsi un hydrocarbure à point d'ébullition fixe vers 156°.

**Propriétés.** — Ainsi préparé, le *térébenthène* est un liquide incolore, mobile, d'une odeur spéciale bien connue, bouillant à 156°,5, son pouvoir rotatoire lévogyre $[\alpha]_D = -40°,3$. Celui de sa vapeur est presque rigoureusement le même. Le térébenthène du *P. australis* ou *australène* est dextrogyre : $[\alpha]_D = +18°,9$. Le térébenthène de l'essence russe fournie par le *P. Ledebourdii* contient trois terpènes, dont deux à pouvoir rotatoire droit : $[\alpha]_D = +23°,3$, bouillant à 156° ; $[\alpha]_D = +17°$ bouillant à 171° ; un troisième bout à 175°. Celui du *pin sylvestre* de Russie bout à 156° et a pour pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +32°,4$.

La densité du térébenthène français gauche est de 0,8767 à 0°.

Le térébenthène pur peut être chauffé plusieurs jours à l'ébullition sans se modifier, pourvu qu'on opère à l'abri de l'air (*Berthelot*). En tubes scellés, il se transforme, vers 280°, en un mélange d'*isotérébenthène* $C^{10}H^{16}$ (dont on a donné plus haut les caractères : $[\alpha]_D = -93°$) et de *ditérébenthène* $C^{20}H^{32}$, liquide visqueux bouillant vers 400°. Presque au rouge, le térébenthène se dissocie partiellement en hydrogène, cymène, isoprène $C^5H^8$, naphtalène $C^{10}H^8$, avec un peu d'heptylène $C^7H^{12}$. Le citrène de l'essence de citron donne les mêmes produits de décomposition. Mêmes résultats aussi pour l'*australène*, dont le pouvoir rotatoire passe, lorsqu'on le surchauffe, du sens positif au négatif.

Le térébenthène s'unit à l'hydrogène sous l'influence de l'effluve ; il paraît se produire ainsi de l'hydrure de camphène $C^{10}H^{18}$.

L'acide iodhydrique fumant, en agissant à 280° sur le térébenthène, donne ce même hydrure de camphène, l'hydrure de terpilène $C^{10}H^{16}[H^4]$ ; l'hydrure de décylène $C^{10}H^{22}$ et l'hydrure d'amylène $C^5H^{12}$.

A l'air, le térébenthène devient visqueux et se résinifie. Il se produit des acides acétique, formique et carbonique, du cymène, des résines oxygénées et un corps aldéhydique volatil répondant à la formule $C^{10}H^{16}O^3$ (*H. Schiff*). Mais tout d'abord l'oxygène s'unit au térébenthène d'une façon instable, et, dans ces conditions, acquiert des propriétés oxydantes analogues à celles de l'ozone. On peut le constater en plaçant à la surface d'une solution de sulfindigotate de potassium une couche d'essence de térébenthine : l'indigo s'oxyde lentement aux dépens de cet oxygène actif que lui apporte l'essence qui l'emprunte sans cesse à l'air; il passe ainsi peu peu à l'état de sulfo-isatate de potassium presque incolore. On sait aujourd'hui que l'essence de térébenthine humide contient de l'eau oxygénée qu'on peut même en séparer par distillation.

Par les agents oxydants énergiques, comme l'acide azotique, l'essence de térébenthine donne de l'acide paratoluique $C^6H^4(CH^3)_1(CO^2H)_4$ et de l'acide téréphtalique $C^6H^4(CO^2H)^2_{1.4}$. Dans d'autres conditions le térébenthène fournit du camphre $C^{10}H^{16}O$ et de l'oxycamphre $C^{10}H^{16}O^2$.

Le chlore et le brome peuvent s'unir à froid au térébenthène et donner les composés d'addition $C^{10}H^{16}Cl^2$ et $C^{10}H^{16}Br^2$ qui perdent à chaud HCl ou HBr et laissent du cymène. L'iode agit très vivement sur lui : il se fait du cymène, des iodures divers, de l'hydrure de terpilène.

L'acide sulfurique oxyde partiellement le térébenthène et donne du cymène $C^{10}H^{14}$. En même temps il se produit du *térébène* ou camphène inactif; du *colophène* $C^{20}H^{24}$ corps visqueux, dichroïque ; enfin du *ditérébène* $C^{20}H^{32}$ bouillant vers 400°. Ce dernier se forme presque uniquement, avec élévation de température, lorsqu'on fait agir à froid quelques bulles de fluorure de bore sur le térébenthène.

L'acide fluorhydrique paraît être sans action sur le térébenthène.

**Chlorhydrates.** — L'acide chlorhydrique donne avec le térébenthène divers chlorhydrates. Au contact du gaz acide sec, cet hydrocarbure s'échauffe et il se fait deux monochlorhydrates isomères $C^{10}H^{16},HCl$. L'un d'eux est cristallin ; on lui donne le nom de *camphre artificiel* à cause de son odeur camphrée ; l'autre est liquide. Si le carbure térébénique a été préalablement dissous dans l'acide acétique, l'alcool ou l'éther, le gaz acide le transforme en un composé intermédiaire qui, par évaporation du dissolvant, laisse déposer le bichlorhydrate $C^{10}H^{16},2HCl$. Ce corps se produit encore quand la solution de gaz chlorhydrique agit longtemps sur l'hydrocarbure liquide.

Le *monochlorhydrate solide* peut être mécaniquement séparé du liquide. Il fond à 131° et bout à 208°. Décomposé avec ménagement

par une sorte de double décomposition au moyen du stéarate de soude ou du savon, il donne un *camphène* $C^{10}H^{16}$ cristallisé et doué de pouvoir rotatoire. Ce dernier fond à 45° et bout à 157°. Chose remarquable, il est apte à s'unir à HCl, *pour former un chlorhydrate de camphène qui n'est pas identique avec le chlorhydrate de térébenthène solide initial.*

Oxydé par le noir de platine et l'oxygène, ou par l'acide chromique, ce camphène produit un camphre $C^{10}H^{16}O$ doué du pouvoir rotatoire du térébenthène dont on est d'abord parti (*Berthelot; Riban*).

Si le *monochlorhydrate solide de térébenthène* est décomposé par des réactifs plus puissants que les stéarates alcalins, par exemple par la potasse caustique, le benzoate ou l'acétate de potasse, etc., il se transforme en *térébène* ou camphène inactif, hydrocarbure qui prend aussi naissance lorsqu'on maintient plusieurs jours le térébenthène à 100° au contact des acides faibles, ou à 200° en présence des chlorures terreux. Ce térébène donne par son oxydation un camphre inactif $C^{10}H^{16}O$.

Quant au *dichlorhydrate de térébenthène*, on a vu plus haut comment il prenait naissance. Il forme des cristaux nacrés, fusibles à 49°,5, sans action sur la lumière polarisée. Traité par le sodium ou bouilli avec l'aniline, il perd 2HCl et se change en un nouvel hydrocarbure, le *terpilène*, liquide d'odeur citronnée, dont nous avons déjà donné les caractères p. 642, qui bout vers 160° et qui est dénué de tout pouvoir rotatoire.

Bouilli avec de l'alcool aiguisé d'acide chlorhydrique, il fournit du *terpinol* $(C^{10}H^{16})^2H^2O$, qui paraît être une combinaison, plutôt qu'un mélange, de $C^{10}H^{16}$ et $C^{10}H^{16},H^2O$. Le terpinol passe à la distillation à 170°-176° sous la pression de 40$^{mm}$ de mercure (*Bouchardat et Voiry*).

Les dichlorhydrates de terpilène et de térébenthène sont identiques

**Hydrates.** — Le *monohydrate de térébenthène* $C^{10}H^{16},H^2O$, signalé par M. Berthelot, isolé à l'état pur par M. Flawitsky et M. Tanret, s'obtient en laissant le térébenthène en contact avec de l'alcool mêlé d'un millième environ d'acide sulfurique. Le carbure disparaît peu à peu par une agitation répétée. Au bout de deux semaines on précipite par beaucoup d'eau la liqueur alcoolique et on purifie le corps par distillation fractionnée.

C'est un liquide cristallisable dans l'eau, de saveur brûlante, très analogue de propriétés à un alcool tertiaire, bouillant à 218-220° en se décomposant légèrement. Ses cristaux fondent entre 30 et 32°. Il est inactif sur la lumière polarisée. Traité par l'acide chlorhydrique gazeux, il se transforme en dichlorhydrate inactif.

Les essences de *bois de rose femelle* et de coriandre paraissent contenir aussi des monohydrates isomères $C^{10}H^{18}O$.

Le *dihydrate de térébenthène*, appelé aussi *hydrate de terpilène* ou *terpine* $C^{10}H^{16},2H^2O$, se forme chaque fois que le térébenthène est abandonné au contact de l'eau. Il cristallise spontanément dans l'essence de térébenthine humide. On l'obtient le plus souvent en abandonnant un mélange d'essence, d'alcool et d'acide nitrique. Après quelques mois on voit se séparer des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool, en ayant soin que la liqueur soit toujours neutralisée (1).

Il existe des terpines isomères correspondant aux divers terpènes.

La terpine ordinaire forme de beaux prismes orthorhombiques répondant à la formule $C^{10}H^{16},H^4O^2 + H^2O^2$. Elle se dissout dans 200 parties d'eau froide et dans 6,5 p. d'alcool. Elle fond à 104°. Un peu au-dessus de cette température, elle perd son eau de cristallisation et distille ensuite à 258° sans se décomposer. Elle répond alors à la formule $C^{10}H^{16},2H^2O$.

L'acide chlorhydrique s'unit directement à la terpine et donne un dichlorhydrate fusible à 44°, véritable éther dichlorhydrique de cet alcool bivalent.

Par son ébullition avec de l'eau pure ou acidulée, la terpine se change en *terpinol*. (Voir plus haut.)

L'acide acétique anhydre, chauffé à 140° avec la terpine, la transforme en éther acétique $C^{10}H^{16}(H^2) \begin{smallmatrix} \diagup OC^2H^3O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ :

$$C^{10}H^{16} \begin{cases} H^2 \\ (OH)^2 \end{cases} + \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} \Big> O = C^{10}H^{16} \begin{cases} H^2 \\ OH \\ O.C^2H^3O \end{cases} + C^2H^3O.OH.$$

Cet éther bout dans le vide à 140° et se décompose sous la pression normale en eau, acide acétique et $C^{10}H^{16}$. Toutes ces réactions rappellent les propriétés des glycols ou des aldéhydes.

L'acide acétique ordinaire agissant à 100° sur le térébenthène lévogyre, donne deux acétates, l'un appartenant à la série du térébenthène monovalent, l'autre à la série du terpilène bivalent. L'acétate de terpilène ainsi produit se saponifie par la potasse et laisse un terpilénol lévogyre $C^{10}H^{18}O$ (*Bouchardat et Lafont*).

L'*hydrate de camphène* $C^{10}H^{16}.H^2O$ se prépare en décomposant par la chaux le stéarate de camphène, qui s'obtient lui-même en petite quantité lorsqu'on fait agir le savon sur le monochlorhydrate de térébenthène cristallisé. C'est un corps ayant l'aspect du camphre ordinaire, mais isomérique du camphre de Bornéo dont nous parlerons dans la leçon prochaine.

(1) Il se fait en même temps des dérivés azotés $C^{10}H^{17}AzO^2$ qui répondent à l'union du térébenthène $C^{10}H^{16}$ à l'acide azoteux. Ces corps découverts par M. Tanret, nommés par lui *hydrazocamphènes*, sont aptes à se réduire par l'hydrogène naissant pour donner des bases isomères $C^{10}H^{17}AzH^2$, qu'il nomme *dihydrocamphènes*. Elles jouissent des propriétés générales des alcaloïdes naturels faibles.

### TÉRÉBENTHÈNES POLYMÈRES

On a vu plus haut que sous l'influence de la chaleur, des acides, du fluorure de bore, etc., les *terpènes* en $C^{10}H^{16}$ se polymérisent pour donner les hydrocarbures $C^{15}H^{24}$ ; $C^{20}H^{30}$, etc. L'un de ces polymères, le *tétratérébenthène* $C^{40}H^{64}$, a été obtenu par M. Riban, en faisant agir le protochlorure d'antimoine sur le térébenthène. C'est un corps solide, amorphe, facile à écraser, très peu coloré, presque insoluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et le sulfure de carbone, fusible au-dessous de 100°, oxydable à l'air, s'unissant aux hydracides, résoluble par la chaleur en isotérébenthène et colophène.

**Caoutchouc.** — A côté des corps artificiels précédents il faut citer ici le *caoutchouc* et la *gutta-percha*. Le caoutchouc est le *latex* desséché fourni par plusieurs végétaux, principalement par l'arbre appelé *Siphonia elastica* ou *Cahuchu* (fig. 125), ainsi que par les *Ficus indica* et *elastica*, et par l'*ureola élastica*.




Fig. 125. — Gourde de caoutchouc brut et rameau du *Siphonia elastica* ou arbre à caoutchouc.

Le caoutchouc brut contient les diverses substances de ces *latex* en partie oxydées. Ce sont des matières grasses, des huiles, des corps azotés, des amidons, des sucres, quelques sels, un peu d'eau..., enfin la matière principale, l'hydrocarbure en $(C^{10}H^{16})^n$. On débarrasse le caoutchouc de ses diverses impuretés en le soumettant à un lavage à l'eau chaude pendant qu'on le déchiquette ou le malaxe en très minces feuillets sous le laminoir. On ressoude ensuite la matière à une douce température sous la presse hydraulique et on la divise en bandes ou lanières qui servent aux multiples usages de cette précieuse substance, soit qu'on l'emploie directement, soit qu'on la

vulcanise, c'est-à-dire qu'on fasse agir sur elle du soufre fondu ou dissous dans un dissolvant, réaction qui paraît agir sur l'état moléculaire de la matière et lui donner cette élasticité à peu près parfaite qui après extension, la fait revenir, à sa forme primitive.

Le caoutchouc fond à 235°. A une température plus élevée, il donne du *caoutchène* ou *diisoprène* $C^5H^8$-$C^5H^8$, corps fort rapproché de l'isotérébenthène (*Himly* ; *Bouchardat*).

**Gutta-percha.** — La *gutta-percha*, du mot malais *pertjah*, est la gomme fournie par l'*Isonandra-percha*, de la famille des *Sapotées*, arbre très répandu dans la Malaisie, les îles de Bornéo, Java, etc. La gomme *percha* est en émulsion dans la sève de ces végétaux.

D'après Oudemans et Baumhauer, la gutta-percha répond à la composition $C^{20}H^{32}$. Elle contient une résine jaunâtre, la *fluavile*, qui correspondrait à la formule $C^{20}H^{32}O$. La plasticité de la gutta-percha vers 60°, sa ténacité à froid et sa non-conductibilité pour l'électricité, expliquent ses nombreux usages comme matière à faire des moules, à revêtir les fils télégraphiques, les toiles à imperméabiliser, etc.

---

# CINQUANTE-QUATRIÈME LEÇON

CAMPHRES ET CAMPHOLS. — CANTHARÈNE ET CANTHARIDINE.

On a vu, p. 646, que le térébenthène peut fixer $H^2O$ pour donner le monohydrate de térébenthène et celui de camphène, $C^{10}H^{18}O$, isomères qui se forment l'un ou l'autre suivant le procédé que l'on suit. En même temps il se fait un dihydrate ou terpine $C^{10}H^{20}O^2$.

Ces hydrates se conduisent tantôt comme des alcools primaires, secondaires ou tertiaires, tantôt comme des phénols mono- ou divalents, tantôt comme des acétones. Il existe dans la nature un certain nombre de composés répondant à la formule de l'hydrate de terpène $C^{10}H^{18}O$, et doués des propriétés fondamentales des alcools, ce sont les *camphols*. M. Berthelot a fait connaître le type auquel l'on peut rapporter tous les autres : le *bornéol*. Le *camphre ordinaire* est l'aldéhyde de cet alcool que nous allons décrire.

### BORNÉOL ou ALCOOL CAMPHOLIQUE
$C^{10}H^{18}O$

Le *bornéol* ou *camphre de Bornéo* est fourni par un arbre des îles de la Sonde, le *Dryabalanops camphora*. Il fut distingué d'abord

par Pelouze, puis caractérisé comme alcool et rattaché au camphre ordinaire par M. Berthelot.

Il suffit, pour l'obtenir à l'état pur, de sublimer le camphre de Bornéo brut. Mais aujourd'hui on recourt plus volontiers à l'hydrogénation du *camphre ordinaire*. On dissout ce corps dans de l'alcool à 99° centés. et l'on projette du sodium dans la liqueur par petites portions à la fois, un peu plus que le poids du camphre employé. Le sodium disparu, on sature par de l'acide sulfurique faible, on distille une partie de l'alcool et l'on étend de beaucoup d'eau. Le bornéol se précipite; on le purifie par cristallisations dans l'éther de pétrole.

Il se présente en petits cristaux fusibles, dont l'odeur rappelle à la fois celle du camphre et celle du poivre; leur saveur est brûlante. Ils sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent facilement dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Ils fondent à 206° et bouillent à 220° sans s'altérer. Ils sont dextrogyres $[\alpha]_D = +37°,3$.

Lorsqu'on chauffe le bornéol avec l'acide azotique, il perd 2 atomes d'hydrogène et se transforme en camphre ordinaire $C^{10}H^{16}O$. A son tour celui-ci, en s'oxydant en présence des alcalis, donne de l'*acide camphique* $C^{10}H^{16}O^2$. Le bornéol, d'ailleurs éthérifiable par les acides, correspond donc au camphre et à l'acide camphique, comme l'alcool vinique répond à l'aldéhyde et à l'acide acétique. Le camphre ordinaire est, en un mot, l'aldéhyde du bornéol. A la façon de l'aldéhyde vinique, le camphre est apte à s'annexer deux atomes d'hydrogène et à se transformer en alcool campholique ou bornéol. Comme on a vu d'autre part que l'oxydation du *camphène* donnait le camphre ordinaire, l'on peut établir le parallèle suivant :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C^2H^4$ | Éthylène. . . . . . . | $C^{10}H^{16}$ | Camphène. |
| $C^2H^4O$ | Aldéhyde. . . . . . . | $C^{10}H^{16}O$ | Camphre. |
| $C^2H^6O$ | Alcool. . . . . . . . | $C^{10}H^{18}O$ | Bornéol. |
| $C^2H^4O^2$ | Acide acétique. . . . . | $C^{10}H^{16}O^2$ | Acide camphique. |

Traité par l'acide phosphorique, le bornéol perd $H^2O$ et se transforme en bornéène $C^{10}H^{16}$, de même que l'alcool ordinaire, en perdant de l'eau, donne l'éthylène $C^2H^4$.

On connaît l'éther du bornéol $(C^{10}H^{17})^2O$ correspondant à l'éther ordinaire $(C^2H^5)^2O$; on l'a rencontré dans l'essence de valériane; il bout à 285°. Le terpinol $(C^{10}H^{16})^2H^2O$ paraît devoir en être rapproché.

Chauffé à 100° avec de l'acide chlorhydrique, le bornéol donne un véritable éther chlorhydrique $C^{10}H^{17}Cl$, isomère, et non identique, avec les chlorhydrates de terpènes.

On connaît les éthers stéariques et benzoïques du bornéol.

Par l'hydrogène que développe à 280° l'acide iodhydrique fumant, le bornéol donne les hydrures $C^5H^{12}$ ; $C^{10}H^{22}$, mais surtout à $C^{10}H^{20}$.

### AUTRES CAMPHOLS

On connaît un grand nombre d'autres *camphols* isomériques du bornéol, et quelques homologues de ces corps. Nous citerons ici les principaux.

Le *camphol de garance* $C^{10}H^{18}O$, découvert par M. Jeanjean dans le résidu de la distillation de l'alcool de garance; son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -37°,8$ à 24°; son point de fusion est à 108°,1. Le point de fusion de son camphre est à 176°,9 (*Haller*). Même forme cristalline que le bornéol.

Le *terpilénol lévogyre* de MM. Bouchardat et Lafont, plus haut cité; pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -43°,5$.

Le *camphol du succin*, découvert par M. Berthelot et Buignet, de même forme cristalline que celui de garance, donnant difficilement un dérivé monobromé. Il dévie la lumière polarisée à droite : $[\alpha]_D = +4°,32$. Le pouvoir rotatoire de son camphre est $[\alpha]_D = +6°,57$.

Le camphol du succin bout à 208°,6; il paraît être formé d'une combinaison de camphols droit et gauche.

Le *camphol de l'essence de romarin* est sans action sur la lumière polarisée.

Le *camphol de Blumea balsamifera* est un bornéol gauche.

L'*essence de coriandre* est constituée par un monohydrate de terpène $C^{10}H^{18}O$. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -92°,55$. On connaît ses éthers $C^{10}H^{17}Cl$ et $C^{10}H^{17}Br$. Oxydé, il fournit un acétone $C^{10}H^{16}O$.

L'*essence de Licari-kanali* ou *bois de rose femelle*, dont l'odeur rappelle à la fois celle de la rose et celle du citron, répond à la même formule $C^{10}H^{18}O$. Elle bout à 198°. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -19°$.

L'*essence de valériane* contient un camphol $C^{10}H^{18}O$ et un autre principe, qui nous paraît être un homologue inférieur, et qui répond à la formule $C^6H^{10}O$. C'est le *valérol*. Il paraît donner par la potasse du valérate, du carbonate de potasse et de l'hydrogène.

Le *menthol* $C^{10}H^{20}O$ (T. II; p. 211) est un isologue des camphols.

### CAMPHRES

Les camphres sont les aldéhydes ou les acétones des camphols dont ils dérivent par perte de $H^2$ et qu'ils reproduisent en s'assimilant deux atomes d'hydrogène, ainsi que nous l'avons dit plus haut. Ils peuvent provenir de l'oxydation directe des camphènes et autres hydrocarbures incomplets.

**En s'oxydant sous l'influence des alcalis, ils donnent naissance à des acides :**

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + O = \underset{\text{Acide camphique.}}{C^{10}H^{16}O^{2}}$$

**Les camphres qui présentent ces deux réactions doivent être classés parmi les aldéhydes.**

**Mais le caractère non saturé de l'hydrocarbure dont ils dérivent imprime à ces divers camphres-aldéhydes des propriétés spéciales.**

**L'action directe des oxydants puissants fixe sur eux trois atomes d'oxygène et les transforme en acides bibasiques :**

$$C^{10}H^{16}O + O^{3} = C^{10}H^{16}O^{4}.$$

**En s'unissant à l'eau sous l'influence des alcalis, ils donnent des acides monobasiques :**

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + KHO = \underset{\text{Campholate de K.}}{C^{10}H^{17}KO^{2}}$$

**Il existe quelques rares substances qui jouissent de l'ensemble de ces caractères : la *subérone* $C^{7}H^{12}O$, qui prend naissance lorsqu'on distille l'acide subérique avec la chaux, s'oxyde directement en absorbant $O^{3}$ pour donner l'acide pimélique bibasique $C^{7}H^{12}O^{4}$ ; mais, en fait, l'ensemble des propriétés que nous venons de rappeler n'est propre qu'aux camphres terpéniques répondant à la formule générale $C^{10}H^{16}O$.**

## CAMPHRE ORDINAIRE

$C^{10}H^{16}O$

**Origine.** — Le camphre est connu depuis fort longtemps des Japonais et des Chinois ; ils le retirent du *laurier-camphre* ou *Laurus camphora*, bel arbre de la famille des Laurinées qui croît dans le sud-est de l'Asie et dans les îles de la Sonde. Il était connu des Grecs. Les Arabes, qui le nommaient *Kaphur* [1], importèrent plus tard le camphre en Europe. On l'extrait des racines et branches de l'arbre refendues et coupées en morceaux qu'on soumet à la chaleur dans des vases de fer hémisphériques surmontés d'autres récipients remplis de paille où le camphre se sublime. On le recueille et l'expédie à l'état brut. On le raffine en Europe (fig. 126) en le soumettant à une seconde sublimation dans des matras de verre mince chauffés au bain de sable, après l'avoir au préalable mélangé d'un peu de chaux vive et de limaille de fer pour retenir les acides volatils et le soufre qu'il peut contenir. Il se volatilise et se concrète sur le dôme des matras. On l'en retire en cassant les récipients. Le camphre se pré-

[1] Du sanscrit *Karpoûra* : en grec, καφουρα.

sente alors en pains translucides arrondis, épais, convexes par le haut, concaves par le bas, et percés en leur milieu. C'est la forme qu'il revêt généralement lorsqu'il est livré au commerce.

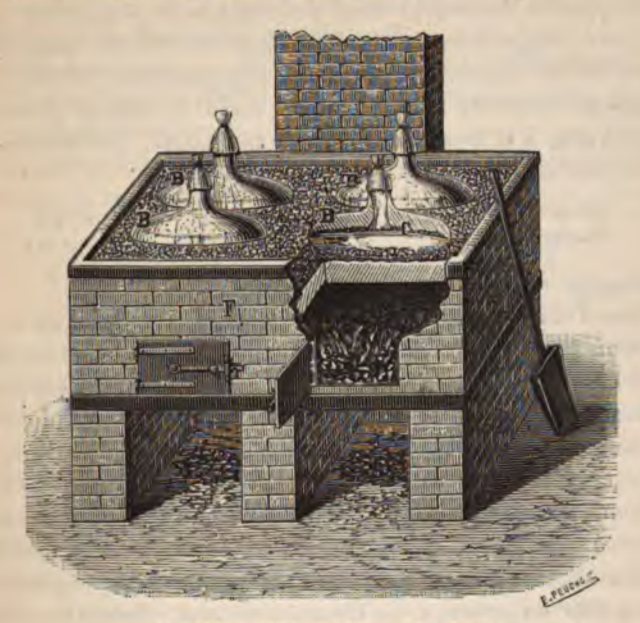



Fig. 126. — Raffinage du camphre brut.

**Propriétés.** — Le camphre est constitué par une matière blanche, semi-transparente, cristallisable en prismes hexagonaux, d'une saveur chaude suivie d'une sensation de fraîcheur ; son odeur est aromatique, vive et très spéciale ; sa densité est, à 10 degrés, de 0,992. Elle diminue avec la température plus rapidement que celle de l'eau. Il fond à 172°, bout à 204°, mais se sublime déjà très rapidement à l'air ambiant.

L'eau en dissout un millième environ et revêt son odeur : jeté à sa surface, le camphre surnage et s'anime de mouvements giratoires qu'explique sa forte tension de vapeur. L'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, les huiles, le dissolvent bien. Il est dextrogyre. Une dissolution à 9 pour 100 dans l'alcool absolu donne, d'après Landolt, pour pouvoir rotatoire moléculaire, $p$ étant le poids du camphre :

$$[\alpha]_D = +54°,38 - 0,1614\,p + 0,00037p^2.$$

Le camphre brûle avec une flamme fuligineuse. Si on le soumet à l'action de réactifs oxydants, par exemple sous l'influence du sodium et de l'air, il se transforme en *acide camphique* $C^{10}H^{16}O^{4}$. Avec les oxydants puissants, grâce à l'action prolongée de l'acide azotique par exemple, il

donne l'*acide camphorique* $C^{10}H^{16}O^4$ ; enfin si l'on fait agir sur lui le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, les acides *camphoronique* $C^9H^{12}O^5$ et *hydroxycamphoronique* $C^9H^{14}O^6$ apparaissent.

Si l'on chauffe le camphre avec de l'hydrate de potasse ou la chaux sodée à une température un peu élevée, il se fait du campholate de potasse $C^{10}H^{17}KO^2$, suivant une équation déjà présentée (p. 652).

Lorsqu'on le chauffe à 180° avec un excès de potasse alcoolique, il donne à la fois, à la façon de l'aldéhyde benzoïque, l'*acide camphique* et le *camphol* correspondant :

$$\underset{\text{Camphre.}}{2C^{10}H^{16}O} + KHO = \underset{\text{Camphol (bornéol).}}{C^{10}H^{18}O} + \underset{\text{Camphate de K.}}{C^{10}H^{16}KO^2}$$

L'hydrogène naissant transforme le camphre en bornéol.

Le chlore l'attaque difficilement. Toutefois en présence d'alcool absolu il se fait un camphre monochloré $C^{10}H^{15}ClO$, fusible à 83°, un camphre bichloré $C^{10}H^{14}Cl^2O$ et un camphre trichloré $C^{10}G^{13}Cl^3O$ (*Cazeneuve*).

Le premier de ces corps est isomère d'un camphre monochloré obtenu par l'action de l'acide hypochloreux sur le camphre. Celui-ci, fusible à 93°, se transforme par la potasse alcoolique en oxycamphre $C^{10}H^{16}O^2$.

Le brome en agissant à 100° sur le camphre donne du camphre monobromé $C^{10}H^{15}BrO$, corps sublimable en belles aiguilles, que l'hydrogène naissant ou la potasse alcoolique transforment en camphre, et qui, chauffé à 160° en présence de chlorure de zinc, donne du thymol et l'hexahydroparaxylène.

On connaît aussi un camphre binitré et un camphre nitré $C^{10}H^{15}(AzO^2)O$, que les réducteurs transforment en une base puissante bleuissant le tournesol, à laquelle on a donné le nom d'amido-camphre $C^{10}H^{15}(AzH^2)O$. Ce corps, en perdant $H^2O$, donne à son tour le *camphimide* $C^{10}H^{15}Az$ ou $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix}\right\rangle AzH$, base isomère de la *corindine*.

A froid le perchlorure et le perbromure de phosphore transforment le camphre en bichlorure et bibromure $C^{10}H^{16}Cl^2$ et $C^{10}H^{16}Br^2$, qui, lorsqu'on les chauffe, donnent les dérivés $C^{10}H^{15}Cl$ ou $C^{10}H^{15}Br$ en perdant une molécule HCl ou HBr.

## CAMPHRES ISOMÈRES ET HOMOLOGUES

**Camphre inactif.** — Les huiles essentielles des Labiées (*romarin, marjolaine, sauge, lavande*) déposent un camphre presque identique de propriétés avec le camphre ordinaire, mais dénuées de pouvoir rotatoire.

**Camphre gauche.** — L'*essence de matricaire* fournit à la distillation une huile où cristallise un camphre de tous points analogue au camphre ordinaire, mais qui est lévogyre : $[\alpha]_j = -47°,4$. Par l'acide azotique ce

camphre se convertit en *acide lévocamphorique*. L'oxydation de l'alcool lévocampholique de la garance et du bornéol gauche extrait du succin, donnent aussi des camphres lévogyres.

M. Jungfleisch a montré que vers 300° les camphres droits ou gauches se transforment en camphres inactifs.

**Homocamphre ; etc.** — M. Montgolfier a signalé la formation d'un homologue de camphre $C^9H^{14}O$ lorsqu'on chauffe un mélange de formiate et de camphate de chaux.

Le *camphre de patchouli* $C^{15}H^{26}O$, qui fond à 55° et bout à 221°, est un isologue du camphre ordinaire.

## ACIDES CAMPHIQUE ET CAMPHORIQUE

$C^{10}H^{16}O^2$ et $C^{10}H^{16}O^4$

**Acide camphique.** — On a dit (p. 653) comment on obtenait cet acide. Il est insoluble dans l'eau froide, d'où il se dépose en flocons filamenteux. Les camphates alcalins précipitent les sels de plomb, d'argent, de cuivre, de zinc. Leurs solutions alcalines absorbent l'oxygène en donnant de l'acide camphorique et une résine acide, en même temps qu'un corps intermédiaire $C^{10}H^{16}O^3$, l'*acide oxycamphique*, liquide incolore et sirupeux.

**Acides camphoriques** $C^{10}H^{16}O^4$. — Pour obtenir l'acide droit, on attaque au récipient ascendant le camphre ordinaire, ou dextrogyre, par de l'acide azotique de densité $=1,25$ tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Au bout de plusieurs jours, on distille l'acide azotique restant et l'on dissout le résidu dans du carbonate sodique; on filtre et décompose le sel de soude par de l'acide chlorhydrique. L'acide camphorique se précipite alors ; on le purifie par des cristallisations successives dans l'eau. C'est l'acide droit. Les camphres gauches ou inactifs donnent de même des *acides camphoriques gauches* ou *inactifs*.

L'acide camphorique droit, $[\alpha]_D = -48°$, cristallise en prismes rhomboïdaux peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'alcool, fusibles à 178°, sublimables en se décomposant et donnant de l'*anhydride camphorique* $C^{10}H^{14}O^3$.

Soumis à l'action de la chaleur, le camphorate de chaux laisse distiller de la phorone :

$$C^{10}H^{14}CaO^4 = CO^3Ca + C^9H^{14}O,$$

corps qui dérive aussi de la triplication de l'acétone avec perte de $2H^2O$ (Voir t. II, p. 187).

Par l'acide phosphorique sirupeux, l'acide camphorique perd les éléments de l'acide oxalique et donne l'hydrocarbure $C^8H^{14}$, bouillant vers 120°.

L'acide camphorique est bibasique. Ses sels répondent à la formule générale $C^8H^{14}(CO^2H)^2$. Si l'on en excepte les sels alcalins, les camphorates sont généralement peu solubles dans l'eau, amers, décomposables par les acides forts.

Le camphre de matricaire donne un *acide camphorique gauche* $[\alpha]_D = -48^\circ$ en tout semblable au précédent, si ce n'est par son pouvoir rotatoire.

Les acides camphoriques droit et gauche se combinent lorsqu'on les mélange, et donnent avec élévation de température un *acide paracamphorique* ou *racémocamphorique* inactif (*Chautard*). Ces deux acides camphorique droit et gauche, chauffés en vase clos, perdent leur pouvoir rotatoire et donnent chacun un mélange d'*acide camphorique inactif* non dédoublable, et d'acide racémocamphorique dédoublable en acide droit et acide gauche (*Jungfleisch*).

L'acide *hexahydrotéréphtalique* de Baeyer $[H^6]C^6H^4 < {CO^2H_1 \atop CO^2H_4}$ est l'homologue inférieur de l'acide camphorique.

### ACIDE CAMPHOCARBONIQUE

$C^{11}H^{16}O = C^{10}H^{15}O - CO^2H$

Ce dérivé remarquable du camphre a été découvert par M. Baubigny. Il doit être rapproché des acides carbopyridiques et carbobenzéniques. On l'obtient en traitant le camphre sodé par de l'acide carbonique sec :

$$C^{10}H^{15}NaO + CO^2 = C^{10}H^{15}(CO^2Na)O$$

Camphre sodé. Camphocarbonate sodique.

C'est un acide monobasique soluble dans l'éther, fusible à 118°, que la chaleur décompose en acide carbonique et camphre. Un *acide hydroxycamphocarbonique* $C^{11}H^{18}O^4$ se prépare en faisant agir la potasse aqueuse sur le camphre cyané. Toutes ces réactions et particulièrement celles de l'amido-camphre (p. 654) montrent qu'il n'y a qu'un pas de ces corps aux dérivés benzéniques et pyridiques correspondants.

## CANTHARIDINE — ACIDE CANTHARIDIQUE — CANTHARÈNE

Ces composés se rattachent par le *cantharène* à la série des terpènes. L'hydrocarbure remarquable $C^8H^{12}$ auquel on a donné le nom de cantharène est en effet une dihydro-orthodiméthylbenzine comme le térébenthène est un dihydro-paraméthylpropylbenzine.

**Cantharidine** $C^{10}H^{12}O^4$. — La cantharidine est le principe vésicant des cantharides (*Cantharis vesicatoria*), des méloé et des mylabres. Elle fut extraite pour la première fois par Robiquet. Pour la préparer, on traite les cantharides pulvérisées par quatre fois leur poids de benzine bouil-

lante, on concentre le dissolvant presque à sec, au bain-marie, et on laisse cristalliser. Les cristaux formés sont lavés au sulfure de carbone qui sépare une huile verte; après décoloration par un peu de noir animal on les fait recristalliser dans de l'alcool bouillant.

La cantharidine forme des prismes incolores, rhombiques, ramollissables à 210°, fusibles à 218°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid.

En présence de l'eau et des alcalis, la cantharidine absorbe deux molécules d'eau et se transforme en *acide cantharidique :*

$$\underset{\text{Cantharidine.}}{C^{10}H^{12}O^4} + KHO + H^2O = \underset{\text{Cantharidate acide de K.}}{C^{10}H^{13}KO^5,H^2O}$$

Mais ce qu'il est digne de noter, c'est que traités par les acides, les cantharidates au lieu de donner l'acide correspondant $C^{10}H^{14}O^5,H^2O$ ou $C^{10}H^{14}O^5$, donnent toujours la cantharidine, c'est-à-dire l'anhydride $C^{10}H^{12}O^4$.

Chauffée avec de la chaux sodée, la cantharidine laisse distiller du canthярène et de l'orthoxylène :

$$\underset{\text{Cantharidine.}}{C^{10}H^{12}O^4} = \underset{\text{Cantharène.}}{C^8H^{12}} + 2CO^2 = \underset{\text{Orthoxylène.}}{C^8H^{10}} + H^2 + 2CO^2.$$

Sous l'influence de l'acide iodhydrique chauffé à 100°, la cantharidine se transforme en un isomère, l'acide cantharique $C^{10}H^{12}O^4$, qui paraît répondre à la formule $C^8H^{11}O-CO-CO^2H$. C'est un acide monobasique énergique à sels généralement solubles.

Les cantharidates sont bien définis. Le sel de potasse $C^{10}H^{14}K^2O^6 + H^2O$ est soluble dans 25 parties d'eau froide ; il est alcalin.

**Cantharène** $C^8H^{12}$. — Lorsqu'on traite la cantharidine en poudre par quatre fois son poids d'acide iodhydrique concentré, on obtient un mélange d'acide cantharique et d'un composé iodé $C^{10}H^{12}I^2O^3$ qui dérive du remplacement de 2HO par $I^2$ dans l'acide cantharidique. Ce corps, qu'on sépare de l'acide cantharique par cristallisation dans l'alcool, étant mis à bouillir avec de la potasse concentrée donne un hydrocarbure remarquable, le cantharène $C^8H^{12}$ :

$$C^{10}H^{12}I^2O^3 + 2KHO = 2CO^2 + 2KI + H^2O + C^8H^{12}.$$

Le cantharène est liquide, son odeur est térébénique et camphrée. Il bout à 134°; il est extrêmement oxydable. Il absorbe l'acide chlorhydrique et possède la plupart des propriétés des terpènes. Son oxydation fournissant de l'acide orthotoluique, on ne saurait douter qu'il ne constitue le *dihydroorthoxylène* $[H^2]C^6H^4(CH^3)^2_{1.2}$.

Quant à l'acide cantharique, il paraît répondre à la formule rationnelle $[H^2]\,C^6H^3 \begin{cases}(CH^3)^2_{1.2} \\ O\text{-}CO\text{-}CO^2H\end{cases}$.

# CINQUANTE-CINQUIÈME LEÇON

FURFURANE, — PYRROL, — THIOPHÈNE.

---

## FURFUROL ET FURFURANE

**Furfurol.** — En distillant le son avec de l'acide sulfurique étendu, Dœbereiner avait obtenu, vers 1833, un liquide d'odeur aromatique, peu soluble dans l'eau, auquel il donna le nom de *furfurol* ou *huile de son* pour rappeler son origine. Cette substance répondait à la formule $C^5H^4O^2$.

Ce corps resta longtemps en dehors de tout classement logique. Il ne pouvait cependant être douteux qu'il ne dérivât d'une transformation assez simple de la molécule des hydrates de carbone. Il se produit, en effet, en notables proportions, en même temps que l'acide formique et l'acide carbonique, lorsqu'on attaque le sucre ou l'amidon par un mélange oxydant d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, réaction qu'explique l'équation suivante :

$$C^6H^{10}O^5 + O^2 = CO^2 + C^5H^4O^2 + 3H^2O.$$

D'autre part, le furfurol est assez abondant dans les produits qui se forment quand on chauffe la cellulose avec l'eau vers 180°, ou lorsqu'on distille le bois au-dessus de 200° :

$$C^6H^{10}O^5 = CH^2O^2 + C^5H^4O^2 + H^2O + H^2.$$

Malgré sa formule assez simple, le furfurol ne put toutefois être rapproché d'aucun autre corps.

**Préparation.** — Lorsqu'on oxyde l'amidon par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, le produit qui distille contient 2,5 pour 100 de furfurol qui vient surnager, surtout si l'on ajoute à la liqueur du chlorure de calcium. On le sépare, on le dessèche et on le rectifie.

C'est un liquide oléagineux, incolore, d'une densité de 1,164, d'une odeur rappelant un peu la canelle et l'amande amère, soluble à 13° dans 11 parties d'eau, bouillant à 162°.

Ce corps est un aldéhyde; il se résinifie à l'air avec facilité et se change en une matière noire; il s'unit à l'ammoniaque avec élimination d'eau et donne ainsi la *furfuramide* $C^{15}H^{12}Az^2O^3$ :

$$3\,C^5H^4O^2 + 2\,AzH^3 = C^{15}H^{12}Az^2O^3 + 3H^2O,$$

La furfuramide est substance neutre et cristallisable : elle se transforme par les acides en une base isomère puissante, la *furfurine*.

Le furfurol s'oxyde au contact de l'oxyde d'argent et donne de l'acide pyromucique (*Gerhardt; Schültz*) :

$$\underset{\text{Furfurol.}}{C^5H^4O^2} + O = \underset{\text{Acide pyromucique.}}{C^5H^4O^3}$$

Il se combine aux bisulfites alcalins.

Sous l'influence de la potasse assez concentrée, il absorbe 2 atomes H et donne de l'*alcool furfurolique* $C^5H^6O^2$ et de l'acide pyromucique $C^5H^4O^3$.

Il suit de ces diverses constatations que cette substance possède tous les caractères d'un aldéhyde, de l'*aldéhyde pyromucique*, ainsi qu'avait pensé Gerhardt, et qu'elle doit par conséquent être représentée par la formule schématique rationnelle $C^4H^3O$-(CHO); l'acide pyromucique qui lui correspond doit donc avoir pour formule $C^4H^3O$-($CO^2H$), et l'alcool furfurolique $C^4H^3O$-($CH^2$·OH). Le générateur de ces divers dérivés est donc le composé $C^4H^4O$ auquel Baeyer avait donné d'avance le nom de *furfurane*.

**Furfurane.** — Ce corps fut découvert par Limpricht qui le nomma d'abord tétraphénol. Il s'obtient lorsqu'on soumet le pyromucate de baryum à l'action de la chaleur :

$$C^5H^4O^3 = C^4H^4O + CO^2.$$

Atterberg a rencontré le furfurane, en même temps que le sylvane $C^6H^6O^3$ et autres homologues supérieurs du forfurane, dans les produits de la distillation des bois de pin et de sapin. Henninger l'a régulièrement fait dériver de l'érythrite : En distillant ce corps avec l'acide formique, il obtint le composé $C^4H^6O$, qui perdant $H^2$ sous l'influence du chlorure de phosphore, se transforme en furfurane.

Le furfurane n'est pas attaqué par le perchlorure de phosphore : il n'y existe donc pas d'oxhydrile OH. D'autre part, ne jouissant point des caractères des acétones, il ne contient pas le groupe CO. Baeyer a proposé de le considérer comme de l'oxyde de diacétylène résultant de la saturation des deux extrémités de la chaîne diacétylénique $C^4H^4$ par un atome d'oxygène :

```
CH=CH - CH=CH            HC — CH
 \                /            ||     ||
   \___ O ___/      ou     HC     CH
                                \  /
                                 O
```

De ces considérations dérivent les constitutions du *furfurol*, de l'*acide pyromucique* et de l'acide *furfurane dicarbonique* ou *déhydromucique* qu'on obtient en déshydratant l'acide isosaccharique. Les structures moléculaires de ces corps sont exprimées par les schémas suivants :

```
HC — CH        HC — CH          HC — CH            HC — CH
||     ||       ||     ||         ||     ||            ||     ||
HC     CH       HC     C-COH      HC     C-CO²H     CO²H-C     C-CO²H
  \  /            \  /              \  /                \  /
   O               O                 O                   O
```

Furfurane. — Furfurol. — Acide pyromucique ou furfurane-carbonique. — Acide furfurane-dicarbonique.

## THIOPHÈNE
$C^4H^4S$

**Préparation.** — Le thiophène $C^4H^4S$ est le composé sulfuré qui correspond au furfurane $C^4H^4O$. La réaction suivante, dans laquelle il prend naissance, indique bien que ces deux corps ont même constitution. On chauffe à 200° durant six heures un mélange de 1 partie d'acide mucique et de 2 p. de sulfure de baryum. Il tend à se faire de l'acide pyromucique ou furfurane-carbonique $C^5H^4O^3$ ou $C^4H^3O(CO^2H)$, mais le soufre remplaçant l'oxygène du noyau furfuranique, il en dérive le sulfofurfurane monocarbonique ou *acide thiophène-monocarbonique* :

$$\underset{\text{Acide mucique.}}{C^6H^{10}O^8} + BaS = \underset{\text{Acide thiophène-monocarbonique.}}{C^4H^3S(CO^2H)} + CO^3Ba + 3H^2O.$$

A son tour, cet acide thiophène-monocarbonique, ou *acide thiophénique*, soumis à la distillation sèche en présence d'un excès de baryte, donne le thiophène lui-même :

$$C^5H^4SO^2 + BaO = CO^3Ba + C^4H^4S.$$

D'après cette synthèse, que l'on doit à MM. Paal et Tafel, le thiophène possède la constitution du furfurane et répond au schéma :

```
HC — CH
||    ||
HC    CH
  \  /
   S
```

C'est V. Meyer qui découvrit le thiophène, en 1883, dans les benzines du goudron de houille. Depuis, la synthèse totale de ce corps a été réalisée en faisant agir l'éthylène ou l'acétylène sur le soufre en vapeur ou sur la pyrite de fer surchauffée. Le paraldéhyde et l'éther ordinaire se convertissent aussi en thiophène lorsqu'on les traite à 300° par le persulfure de phosphore. Il se forme enfin du thiophène lorsqu'on chauffe avec ce même sulfure les acides crotonique ou succinique anhydres.

Pour extraire le thiophène de la benzine, on agite vivement, durant deux heures, 100 kilogrammes de cet hydrocarbure brut avec 4 kilos d'acide sulfurique concentré ; on sépare l'acide thiophène-sulfoné qui s'est formé, on le mélange à une fois et demie son volume d'eau et l'on distille dans un courant de vapeur ; le thiophène vient surnager la liqueur distillée. On le lave à la potasse, on le sèche sur le chlorure de calcium, puis sur le sodium, enfin on le rectifie.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau, d'une odeur de pétrole ; sa densité est de 1,062 à 23°. Il bout à 84°.

Les alcalis et les métaux alcalins ne l'attaquent pas, même à l'ébullition. L'iodure de méthyle ne s'unit pas à lui.

Lorsqu'on mélange le thiophène avec de l'isatine, de l'alloxane, du phénanthrène, etc., et qu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré, il se produit des matières colorantes variées. Avec l'isatine on obtient une belle coloration bleue due à la formation d'indophénine.

Le thiophène donne directement avec le chlore et le brome de nombreux dérivés de substitution.

Il est violemment attaqué par l'acide nitrique qui produit des dérivés thiophéniques nitrés. Avec l'acide sulfurique il se fait des acides sulfonés. Très généralement le thiophène se conduit avec les divers réactifs comme le ferait la benzine à laquelle il ressemble beaucoup.

Avant de parler de ces dérivés, observons que si le thiophène possède bien la constitution que nous lui supposons d'après ses divers modes de synthèse :

```
(β) HC  —  CH (β)
    ||      ||
(α) HC     CH (α)
      \   /
        S
```

sa molécule n'ayant qu'un axe de symétrie, pourra donner par substitution d'un même radical R′ monovalent à l'un de ses quatre atomes H, deux dérivés isomères, suivant que R′ sera substitué en (α) ou en (β). Quant aux dérivés bisubstitués, ils devront être au nombre de 4 suivant que la substitution se fera en αα, en ββ, en αβ de même côté, ou en αβ placés en diagonale ; les dérivés trisubstitués seront au nombre de deux pour un radical identique, tandis que le dérivé tétrasubstitué devra être unique. Ces diverses déductions ont été confirmées par l'expérience.

**Dérivés du thiophène.** — *Chlorothiophènes, nitrothiophènes.* — Le *monochlorothiophène* $C^4H^3ClS$, que le chlore forme en agissant sur le thiophène, est un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 130°. Le *dichlorothiophène* $C^4H^2Cl^2S$ se produit en même temps que lui.

Le *mononitrothiophène* $C^4H^3(AzO^2)S$ fond à 44° et bout à 225°. Son odeur ressemble à celle de la nitrobenzine. Il est insoluble dans les alcalis. L'acide nitrique fumant le transforme en deux dinitrothiophènes fort difficiles à réduire. On connaît cependant le *chlorhydrate d'amidothiophène* $C^4H^3(AzH^2)S,HCl$ ; la base libre est très instable.

*Acides thiophène-sulfoniques.* — On a préparé les deux *acides thiophène-monosulfoniques* prévus par la théorie. L'un α, s'obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le thiophène. Il se décompose à la distillation en donnant du thiophène pur ; ses sels sont assez solubles. L'autre β, est le produit de réduction d'un acide *thiophène α-bibromosulfonique*. On connaît plusieurs *acides thiophène-disulfoniques*.

*Acides thiophéniques* ou *thiophène-carboniques*. — Ces acides sont au thiophène ce que les acides benzoïque ou phtalique sont à la benzine.

Les deux acides α *et β-thiophéniques* $C^4H^3(CO^2H)S$ prévus par la théorie ont été préparés.

On obtient l'*acide thiophène α-carbonique* en saponifiant son nitrile par la potasse ; ce nitrile $C^4H^3(CAz)_\alpha S$, résulte lui-même de la distillation du *thiophène α-sulfonate* de potassium avec un cyanure alcalin.

*L'acide α-thiophénique* forme des cristaux peu solubles, fusibles à 118° ; il bout à 258° ; son odeur et son aspect rappellent tout à fait l'acide benzoïque qui lui correspond dans la série benzénique. Son sel de calcium est soluble.

*L'acide β-thiophénique* cristallise en fines aiguilles fusibles à 129° et sublimables.

*L'acide thiophène-dicarbonique* de Messinger $C^4H^2(CO^2H)^2S$, l'un des quatre isomères prévus par la théorie, prend naissance dans l'oxydation par le permanganate de potasse du *tioxène* ou *diméthyltiophène* $C^4H^2(CH^3)^2S$, qu'on extrait du goudron de houille.

*Méthylthiophènes.* — Les deux monométhyltiophènes α et β $C^4H^3(CH^3)S$, portent le nom de *thiotolènes* α et β. On en trouve de petites quantités dans le goudron de houille. Mais on peut les préparer par l'action du bromure de méthyle sur l'iodothiophène en présence du sodium, suivant la méthode même qui permet de passer de la benzine au toluène.

*Diméthylthiophène.* — Le *diméthylthiophène* ou *thioxène* peut se retirer du xylène de la houille ; mais Paal l'a préparé synthétiquement en chauffant un mélange d'acétonylacétone et de pentasulfure de phosphore. C'est un *di-α-diméthyltioxène.*

Par son oxydation, le thioxène se convertit d'abord en *acide thiotolène-carbonique* $C^4H^2(CH^3)_\alpha(CO^2H)_\alpha S$, puis en acide thiophène-dicarbonique $C^4H^2(CO^2H)^2_{\alpha\alpha}S$.

En chauffant l'*acide lévulique* avec du pentasulfure de phosphore on obtient vers 140° une vive réaction d'où résulte le *thioténol* ou *thiotolénol*, liquide incolore, mobile, peu soluble dans l'eau, bouillant à 200°, soluble dans les alcalis, dont les acides les plus faibles le séparent. C'est une sorte de phénol ayant la constitution :

```
     HC ——— CH
     ‖       ‖
  CH³-C     C(OH)
      \    /
        S
```

**Aldéhyde thiophénique.** — L'aldéhyde thiophénique $C^4H^3S(CHO)$, prend naissance lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'*acide thionylglyoxylique* $C^4H^3S\text{-}CO\text{-}CO^2H$. Cet aldéhyde est un liquide huileux, oxydable à l'air, bouillant à 198°. Traité par la potasse alcoolique, il donne du thiophénate de potassium $C^4H^3(CO^2K)S$, et de l'*alcool thionylique* $C^4H^3(CH^2OH)S$ comme l'aldéhyde benzoïque se transforme, dans les mêmes

conditions, en benzoate de potassium et alcool benzylique (Voir p. 469).

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange d'acide citrique et de trisulfure de phosphore, puis qu'on distille le produit avec de la soude, il se forme une huile, qui passe entre 224 et 226°, et qui ressemble beaucoup par ses propriétés à la naphtaline qu'elle rappelle par sa constitution. C'est le *thiophtène* $C^6H^4S^2$

```
HC — C — CH
||   ||   ||
HC   C    CH
  \ / \  /
   S    S
```

On voit que par l'ensemble de ses réactions et de ses dérivés le thiophène se rapproche singulièrement de la benzine.

## PYRROL

$C^4H^5Az$

**Origine.** — Runge découvrit le pyrrol dans les huiles provenant de la distillation des matières animales azotées. Il y est accompagné de quelques homologues supérieurs, ou *homopyrrols*. Les acides carbopyrroliques existent aussi dans les produits de l'action de l'eau sur l'albumine à 180° et dans les résidus de la fermentation bactérienne des substances protéiques (*A. Gautier*). Le pyrrol dérive d'une façon régulière de la distillation sèche du mucate d'ammoniaque, réaction qui relie le pyrrol au furfurane et au thiophène. Sa constitution résulte encore de cette remarquable observation que les vapeurs de diéthylamine produisent abondamment du pyrrol lorsqu'elles traversent un tube porté au rouge :

$$HAz \begin{cases} CH^2-CH^3 \\ CH^2-CH^3 \end{cases} = HAz \begin{cases} CH=CH \\ CH=CH \end{cases} + H^6.$$

Enfin, l'acétonylacétone se convertit par le sulfure de phosphore en tioxène, et par l'ammoniaque alcoolique en diméthylpyrrol. L'on a dans le premier cas :

$$\underset{\text{Acétonylacétone.}}{CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-CH^3} + H^2S = 2H^2O + \underset{\text{Thioxène.}}{\begin{array}{c} HC — CH \\ CH^3-C \quad C-CH^3 \\ \diagdown S \diagup \end{array}}$$

et dans le second :

$$\underset{\text{Acétonylacétone.}}{CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-CH^3} + AzH^3 = 2H^2O + \underset{\text{Diméthylpyrrol.}}{\begin{array}{c} HC — CH \\ CH^3-C \quad C-CH^3 \\ \diagdown AzH \diagup \end{array}}$$

Ces deux réactions suffiraient à indiquer l'analogie de constitution du pyrrol et du thiophène.

On voit que le pyrrol, comme le thiophène, doit donner deux dérivés isomériques pour chaque substitution d'un radical monovalent positif,

le méthyle par exemple, à l'hydrogène de ses chaînons CH (désignés par $\alpha$ et $\beta$ suivant qu'ils sont adjacents ou séparés du grouqe AzH), et un troisième isomère par substitution à H dans le groupe AzH lui-même.

Pour obtenir le pyrrol on prend les parties des huiles animales de Dippel bouillant de 115° à 145°, on les additionne d'un grand excès de *potasse caustique* en plaques et l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant. Quand toute la potasse a été fondue, on décante la partie liquide qui surnage : elle est constituée surtout par les bases pyridiques. L'on pulvérise la masse potassique sèche égouttée de ses huiles basiques; on la lave à l'éther anhydre et on l'additionne d'eau; le pyrrol qui s'était uni à la potasse est mis en liberté, il suffit pour l'entraîner de faire passer dans la liqueur un courant de vapeur d'eau et de distiller. Le pyrrol vient surnager (*Ciamician*).

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, d'une saveur brûlante, d'une odeur chloroformée, d'abord douce, puis piquante; sa densité est de 0,975 à 12°,5. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans les liqueurs alcalines, sinon très concentrées. Il bout à 130°. Le pyrrol s'oxyde lentement et se résinifie à l'air.

Le sodium ne l'attaque que difficilement; le potassium forme du *pyrrol-potassium* $C^4H^4KAz$, qui traité par l'iodure d'éthyle, fournit l'éthylpyrrol, et qui donne lorsqu'on le sature d'acide carbonique, le *β-carbopyrrolate* de potassium $C^4H^4(CO^2H)_2Az$.

Traité par la poudre de zinc, le pyrrol se transforme en dihydropyrrol ou *pyrroline* $C^4H^6AzH$. Un tétrahydropyrrol $C^4H^9Az$ se forme en petite quantité dans la réduction du cyanure d'éthylène par le sodium en présence d'alcool absolu (*Ladenburg*).

Ciamician a observé qu'en agissant sur le pyrrol potassé, le chloroforme et le chlorure de carbone donnent des pyridines chlorées :

$$\underset{\text{Pyrrol potassé.}}{C^4H^4KAz} + CHCl^3 = \underset{\text{Dichloropyridine.}}{C^5H^5Cl^2Az} + KCl$$

Le pyrrol est une base faible que les moindres quantités d'acide en excès transforment en un composé spécial, amorphe, rouge plus ou moins foncé, qu'on a nommé *rouge de pyrrol* $C^{12}H^{14}Az^2O$ :

$$3C^4H^5Az + H^2O = C^{12}H^{14}Az^2O + AzH^3.$$

Les réactions suivantes caractérisent le pyrrol et les méthylpyrrols : un copeau de bois de sapin imprégné d'acide chlorhydrique, soumis aux vapeurs de pyrrol prend une belle couleur rouge pourpre. Le chlorure mercurique forme dans les solutions de pyrrol un précipité caseux.

**Dérivés du pyrrol.** — On connaît deux *méthylpyrrols : l'homopyrrol* $C^4H^3(CH^3){=}AzH$ et le méthylpyrrol de Ch. Bel, $C^4H^4{=}Az(CH^3)$. Ce dernier se forme dans la distillation sèche du mucate de méthylamine.

Le *diméthylpyrrol* $C^4H^2(CH^3)^2_{\alpha\alpha}$ AzH, d'une odeur piquante, chloroformée, est presque insoluble dans l'eau.

Le β-*éthylpyrrol* chauffé à 130° avec de l'acide chlorhydrique concentré s'y dissout, et la solution additionnée de potasse en excès et distillée dans la vapeur d'eau fournit une dihydropicoline. La réaction qui lui donne naissance est due à une simple transposition moléculaire :

```
                                        CH-CH³
                                       /    \
HC  —  C-CH²-CH³                    HC        CH
||     ||              =            ||        ||
HC      CH                          HC        CH
  \    /                              \      /
   AzH                                  AzH
β-éthylpyrrol.                     Dihydropicoline.
```

Cette transformation est bien faite pour marquer les relations étroites qui existent entre le pyrrol, le furfurane et les dérivés pyridiques.

Les *acides pyrrol-monocarboniques* ont été diversement obtenus. Dans les produits de la rectification de l'huile de Dippel bouillant entre 140° et 150°, existent deux homopyrrols qui, par fusion avec la potasse caustique, donnent les deux acides α-et β-*pyrrolcarboniques* $C^4H^3(CO^2H)AzH$. Distillés avec un excès de chaux ou de baryte, ces deux acides en perdant $CO^2$ reproduisent l'un et l'autre le même pyrrol.

On connaît plusieurs *acides pyrrol-dicarboniques* $C^4H^2AzH <^{CO^2H}_{CO^2H}$.

En présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, le pyrrol s'unit à l'acétone ; le mélange rougit, entre en ébullition et par le refroidissement donne des cristaux incolores d'un corps $C^{14}H^{16}Az^2$ insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, fusible à 291°, qui par distillation avec la potasse fournit une base à odeur de nicotine. L'équation suivante explique la formation de ce remarquable dérivé :

$$2C^4H^5Az + 2C^3H^6O = C^{14}H^{16}Az^2 + 2H^2O + H^2$$

De la constitution du pyrrol

```
HC — CH
||   ||
HC   CH
  \ /
  AzH
```

à celle de l'*acide parabanique* (*oxalylurée*) $C^3O^3Az^2H^2$ ou

```
OC — AzH
|     |
OC    CO
  \  /
  AzH
```

il n'y a pas très loin.

Le pyrrol résultant de l'hydratation des principes albuminoïdes par l'eau aidée ou non des alcalis, aussi bien que sous l'influence des ferments bactériens, peut donc être considéré comme un terme naturel de transition entre les matières de constitutions relativement simples que nous avons étudiées dans ces deux volumes et les *corps protéiques* c'est-à-dire les substances les plus importantes et les plus complexes des tissus vivants.

---

# CINQUANTE-SIXIÈME LEÇON

## APERÇU DES MÉTHODES GÉNÉRALES DE TRANSFORMATIONS DES CORPS ORGANIQUES. CONCLUSION.

Dans cette dernière leçon nous essaierons de résumer rapidement l'ensemble des voies et moyens qui servent à modifier les composés organiques et comme conséquence à leur transmettre leurs propriétés spécifiques.

Soumis à l'action des réactifs, ces corps se modifient suivant les lois fondamentales qui président aux structures atomiques moléculaires, aux phénomènes thermodynamiques, à l'influence des masses, à l'action dissociante des dissolvants, des corps en présence de la température, etc. Il en résulte des corps nouveaux qui prennent naissance en vertu de transformations qu'on peut classer comme il suit :

(a). *Transformations par substitution.*

(b). *Transformations par addition simple.*

(c). *Transformations par soustraction simple.*

(d). *Transformations par dédoublements moléculaires.*

(e). *Transformations par soustractions accompagnées de complications moléculaires.*

(f). *Transformations par isomérie et polymérie.*

Nous allons tenter d'esquisser, en quelques pages, les diverses méthodes qui permettent de transformer les corps organiques, de faire varier leur composition et de leur *imprimer à volonté les fonctions que comporte chaque nouvelle association atomique.*

Pour abréger beaucoup cet exposé, nous nous bornerons à déterminer par le titre de chaque alinéa le but à atteindre, et à n'indiquer que les méthodes sans nous étendre sur leur mise en pratique qui demanderait de trop longs développements ; nous renverrons généralement aux pages du texte pour les détails et les équations.

### A. — TRANSFORMATIONS PAR SUBSTITUTION

I. **Substituer Cl, Br à H.** — Ces substitutions s'obtiennent directement en faisant agir le chlore ou le brome sur les corps organiques, dissous ou non, à froid ou à chaud. Pour les corps acycliques voir comme exemple page 76, l'action du chlore, sur le gaz des marais ; p. 164, sur l'acide acétique ; p. 159, sur l'alcool. Pour les corps cycliques, voir l'action des haloïdes sur le toluène d'une part à froid (ou à chaud en

présence de l'iode), de l'autre sur le toluène bouillant. A chaud s'il y a plusieurs chaînes latérales dans un hydrocarbure cyclique déjà chloré, nitré, carboxylé, non encore atteint par d'autres substitutions, ces chaînes sont successivement attaquées. S'il n'y a qu'une chaîne latérale chaque atome H de ce chaînon est successivement remplacé par Cl ou Br. Ces observations s'appliquent surtout à la benzine et à ses homologues. On ne sait presque rien du mode de substitution dans les hydrocarbures plus condensés, les amines, etc.

Le dissolvant, s'il y a lieu, peut être le chloroforme ou le sulfure de carbone; jamais l'éther ou l'alcool.

II. **Substituer I à H.** — Bien souvent l'iode ne se substitue pas directement, sinon lentement et sous une forme mal connue. Ainsi la solution d'iode dans l'alcool s'acidifie, et l'acide iodhydrique qui s'est produit dissout l'excès d'iode qui réagit alors sous cet état nouveau.

On peut quelquefois réussir à substituer I à H dans les phénols. Ainsi avec l'acide salicylique, l'on a :

$$\underset{\text{Acide salicylique.}}{C^6H^4(OH)CO^2H} + 2\,I^2 = \underset{\text{Acide diiodosalicylique.}}{C^6H^2I^2(OH)CO^2H} + 2\,HI$$

On réussit généralement mieux, en utilisant l'action simultanée de l'iode et d'un oxydant, tel que l'acide iodique, l'oxyde de mercure, etc.

$$2\,C^6H^4(CH^3)^2 + 4\,I + HgO = 2\,C^6H^3I(CH^3)^2 + H^2O + HgI^2$$

Dans ces cas, la substitution a toujours lieu dans le noyau benzique.

III. **Substituer $Cl^2$, $Br^2$ à O ou à S.** — Cette substitutien se fait directement à l'oxygène des aldéhydes ou des acétones grasses ou aromatiques en recourant à l'action de $PCl^5$ ou de $PBr^3$ (Voir p. 181 et 186). Même réaction avec certains oxydes tels que celui d'éthylène $C^2H^4O$. D'autres résistent, comme le furfurane, $C^4H^4O$. Dans les quinones un seul Cl remplace chaque atome d'oxygène. L'on a :

$$C^6H^4O^2 + 2\,PCl^5 = C^6H^2Cl^2,Cl^2 + 2\,PCl^3O.$$

IV. **Substituer O à $Cl^2$ ou $Br^2$.** — Voir p. 223 un exemple de cette substitution dans le bibromure d'éthylène, et p. 398, dans le bichlorure de benzylidène. Généralement on y arrive indirectement en substituant d'abord 2OH à 2Cl puis enlevant $H^2O$ (*voir* n° LIII).

V. **Substituer O ou S à $H^2$; $O^2$ à $H^2$.** — Les oxydants substituent aisément O à $H^2$. Il est facile d'en citer de nombreux cas (oxydation de l'alcool ordinaire, p. 153.) *Id;* des hydrocarbures aromatiques, p. 412 (*voir* n° XXIX). On y arrive quelquefois indirectement, par exemple au moyen de l'acide $CrO^2Cl^2$ que l'on fait agir sur les hydrocarbures libres dissous dans le sulfure ou les chlorures de carbone. On décompose ensuite par

l'eau le produit chlorochromique qui se forme. L'on a en définitive avec le toluène, par exemple :

$$2\,C^6H^5\text{-}CH^3 + 3\,CrO^2Cl^2 = 2\,C^6H^5\text{-}CHO + Cr^2O^4Cl^2 + 4\,HCl.$$

Avec la benzine, grâce au remplacement de $H^2$ par $O^2$ on obtient par cette voie la quinone (*V.* p. 458).

Le soufre en vapeur se substitue à $H^2$ dans beaucoup de cas, soit directement soit, dans la série aromatique, sous l'influence du chlorure d'aluminium. L'on a :

$$2\,C^6H^6 + 2\,S = (C^6H^5)\,S + H^2S.$$

VI. **Substituer S à O.** — Cette substitution peut avoir lieu grâce aux sulfures de phosphore, à l'hydrogène sulfuré, au sulfure de baryum, etc, agissant sur différents corps (V. p. 660). Quelquefois il suffit de recourir à $H^2S$ ; l'on a par exemple :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + H^2S = H^2O + \underset{\text{Sulfure d'éthylidène.}}{C^2H^4S}$$

VII. **Substituer H à OH.** — On y arrive par l'acide iodhydrique. Ex. : transformation de l'acide malique en acide succinique, p. 257, ou bien par réduction de la substance par les métaux à chaud :

$$C^6H^5\cdot OH + Zn = ZnO + C^6H^6.$$

Quelquefois on arrive au même but par l'hydrogène naissant.

Pour les acides on chauffe leurs sels avec un formiate :

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CO\text{-}O \\ C^6H^5\text{-}CO\text{-}O \end{matrix}\!\!>\!Ca + (CH^2O)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,C^6H^5\text{-}COH$$

ou bien on produit les chlorures acides correspondants, et on les réduit par l'hydrogène naissant.

VIII. **Substituer H à AzO.** — Cette substitution a lieu dans les *corps nitrosés*, cycliques ou non cycliques (p. 545). L'hydrogène naissant peut aussi donner naissance aux hydrazines (p. 546).

IX. **Substituer $H^2$ à CO.** — Ce remplacement se produit, en particulier dans les imides ou *pseudcyanates*, sous l'influence des alcalis ou des acides. Ex. :

$$\underset{\text{Méthylcarbimide.}}{CO{=}AzCH^3} + 2\,KHO = CO^3K^2 + \underset{\text{Méthylamine.}}{H^2Az\text{-}CH^3}$$

X. **Substituer $H^2$ à C.** — Substitution facile, dans les carbylamines seulement, sous l'influence des alcalis ou des acides et en présence de l'eau.

XI. **Substituer H à $CO^2H$.** — C'est plutôt une soustraction de $CO^2$ qu'on obtient aisément en fondant les acides, en particulier les acides aromatiques, avec la chaux en excès, la chaux sodée, la baryte (Voir LIV).

XII. **Substituer H à $CH^3$ à $C^2H^5$.** — Substitution facile dans les éthers méthyliques ou éthyliques; on les traite dans ce but par les hydracides et l'eau vers 140 ou 150°. Il est fort difficile d'obtenir cette substitution si ces radicaux font partie d'ammoniaques composées. L'on a toutefois à 275° :

$$C^2H^5\text{-}AzH^2 + 3HI = C^2H^6 + AzH^3,HI + I^2.$$

Éthylamine. HI concentré. Éthane. Iodhydrate de $AzH^3$.

XIII. **Substituer Cl ou Br à OH.** — Cette substitution a lieu dans les alcools, soit sous l'influence de HCl ou HBr, secs ou très concentrés agissant vers 120°, soit sous celle des perchlorures ou perbromures de phosphore (V. p. 246). Seul ce dernier moyen réussit généralement s'il s'agit de remplacer un oxhydrile acide ou phénolique (Voir p. 168 et 388).

XIV. **Substituer OH à H.** — On y arrive généralement par voie indirecte en substituant d'abord Br à H, puis OH à Br. Cette seconde substitution réussit bien, avec les corps acyclique, sous l'influence de l'eau et des alcalis ; ou avec les corps cycliques, si Br ou Cl ont été d'abord substitués dans les chaînes latérales (Voir p. 219; 256; 469). Si Cl ou Br sont substitués dans le noyau benzénique, la substitution ne réussit que si le noyau a déjà subi d'autres remplacements de H par des radicaux négatifs.

Au lieu de substituer d'abord Cl ou Br, on peut faire naître un acide sulfoné en substituant $SO^3H$ à H (n° XXVI) et fondre ensuite cet acide avec la potasse caustique qui remplace $SO^3H$ par OH (p. 428, 1° et 2°, et p. 464). On peut atteindre encore le même résultat en substituant $AzH^2$ à H, puis OH à $AzH^2$ (n^os XV et XVI).

XV. **Substituer OH à $AzH^2$.** — On y arrive dans les corps amidés, gras ou aromatiques, en les traitant par l'acide azoteux à une température de 50 à 60°, ainsi avec la phénylamine l'on a du phénol :

$$C^6H^5\text{-}AzH^2 + AzO^2H = C^6H^5\cdot OH + Az^2 + H^2O.$$

Il se fait ainsi quelquefois des éthers nitreux qu'il faut ensuite décomposer par ébullition avec les bases alcalino-terreuses ou l'oxyde de plomb.

A froid, dans la série aromatique on obtient des composés diazoïques (Voir p. 350).

XVI. **Substituer $AzH^2$ à H.** — Dans la série acyclique on substitue d'abord Br à H, puis on chauffe avec l'ammoniaque. C'est ainsi qu'on produit les *amines* (p. 330) et les *acides amidés*. Dans la série aromatique, on substitue d'abord $AzO^2$ à H puis on remplace $AzO^2$ par $AzH^2$ (n° XVIII).

XVII. **Substituer $AzH^2$ à OH.** — Pour les acides on y arrive soit en les éthérifiant et traitant ensuite ces éthers par l'ammoniaque (p. 323, fin), soit en faisant leurs sels ammoniacaux que l'on déshydrate par la chaleur ou par les corps avides d'eau;

$$C^2O^2(OAzH^4)^2 = 2H^2O + C^2O^2(AzH^2)^2.$$

Dans les alcools on remplace OH par Cl ou Br (n° XIII) et l'on traite ensuite par l'ammoniaque, à froid ou à chaud.

XVIII. **Substituer $AzH^2$ à $AzO^2$.** — On y arrive grâce aux réducteurs, en présence de l'eau, c'est-à-dire par l'hydrogène naissant. Les principaux sont : *l'étain en présence d'acide chlorhydrique; le fer et l'acide acétique; la poudre de zinc et l'eau; le zinc et l'acide chlorhydrique; l'amalgame de sodium; les sulfures et sulfhydrates alcalins; le glucose mêlé de potasse.* Ces deux derniers moyens sont les moins puissants et bornent quelquefois leur action à un ou deux groupes $AzO^2$, s'il y en a trois ou davantage dans la molécule; ou bien ils donnent naissance aux dérivés hydrazoïques.

XIX. **Substituer $AzH^2$ à AzO.** — Ce cas se présente dans la réduction des corps nitrosés par l'hydrogène naissant. Souvent, dans ce cas, AzO est remplacé par $H^2$.

XX. **Substituer AzH à 2OH.** — Les imides résultent de cette substitution dans les acides bibasiques (Voir p. 370 les deux méthodes employées).

XXI. **Substituer AzR' à $H^2$.** — De ces substitutions faites dans un amide aromatique résultent les corps azoïques (Voir p. 548, 2°).

XXII. **Substituer AzR' à O et $O^2$.** — Cette substitution dans un composé nitrosé aromatique donne lieu à un corps azoïque. Exemple :

$$C^6H^5Az\boxed{O + H^2}Az{-}C^6H^5 = H^2O + C^6H^5{-}Az{=}Az{-}C^6H^5$$

Nitrosobenzol. Phénylamine. Azobenzol.

Dans un corps nitré, la substitution peut se faire aux deux atomes $O^2$ empruntés à $AzO^2$ mais seulement en présence des réducteurs :

$$C^6H^5{-}AzO^2 + H^2Az{-}C^6H^5 + H^2 = 2H^2O + C^6H^5{-}Az{=}Az{-}C^6H^5$$

XXIII. **Substituer Az (OH) ou AzCl à H.** — Si cette substitution a lieu dans une amide aromatique, il en résulte les corps diazoïques :

$$C^6H^4(OH)AzH^2 + AzO^2H + HCl = C^6H^4(OH)Az{=}AzCl + 2H^2O.$$

Avec l'amido-phénol et l'acide nitreux alcoolique on obtient l'hydrate de diazophénol $C^6H^4(OH)Az{=}AzOH$.

XXIV. **Substituer AzO à H.** — Cette substitution se produit aux

dépens de l'hydrogène des oxhydriles alcooliques lorsqu'on fait agir sur les alcools l'acide nitreux ou nitrique (p. 149). Avec les amides secondaires, grasses ou alcooliques, elle donne lieu aux amides nitrosées qu'on obtient généralement avec l'acide nitreux dissous dans l'alcool ou le chlorure de nitrosyle AzOCl (p. 545). Les phénols donnent ainsi les nitrosophénols (p. 435).

XXV. **Substituer $AzO^2$ à H.** — Dans la série grasse ou aromatique, $AzO^2$ en se substituant à l'hydrogène d'un OH alcoolique donne les éthers nitriques d'après le mécanisme suivant :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5{-}O{-}}\boxed{H + H{-}O}\underset{\text{Acide nitrique.}}{{-}Az\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Éther nitrique.}}{C^2H^5{-}O{-}Az\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}}$$

Cette réaction se produit avec l'acide nitrique moyennement concentré.

Si l'on agit sur les corps aromatiques, et si l'acide nitrique est un peu concentré, le radical $(AzO^2)'$ remplace directement un atome d'hydrogène et son azote entre en union directe avec le carbone de la molécule. Ainsi se forment les corps nitrés :

$$C^6H^6 + H{-}O{-}Az\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix} = H^2O + C^6H^5{-}Az\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}$$

Dans la série grasse cette substitution de $AzO^2$ à H ne peut se faire directement, mais bien sous l'influence de l'azotite d'argent agissant sur le corps qui a déjà subi la substitution d'un atome d'iode I à l'hydrogène qu'il s'agit de remplacer :

$$\underset{\text{Éthane iodé.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Azotite d'argent.}}{Ag{-}AzO^2} = \underset{\text{Iodure d'argent.}}{AgI} + \underset{\text{Nitréthane.}}{C^2H^5{-}Az\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}}$$

XXVI. **Substituer $SO^3H$ à H.** — Le radical $(SO^3H)'$ emprunté à l'acide sulfurique concentré ou anhydre peut remplacer dans la série grasse l'hydrogène des hydrocarbures ou des radicaux alcooliques. C'est ainsi qu'on obtient directement l'acide hydroxéthylène-sulfureux :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5{\cdot}OH} + \underset{\text{Acide sulfonique.}}{SO^2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Acide hydroxéthylène-sulfureux.}}{C^2H^4(SO^3H)OH}$$

Dans la série aromatique, en agissant par l'acide sulfurique sur les hydrocarbures, les acides ou les phénols, on substitue $n\,SO^3H$ à $n\,H$ et on obtient les *acides sulfonés* (Voir p. 398 et 421). Le radical $SO^3H$ se substitue toujours dans le noyau central.

XXVII. **Substituer $CO^2H$ à H.** — Dans la série grasse, comme dans

l'aromatique, on y arrive indirectement en substituant d'abord CAz à H (Voir n° XXXV) puis traitant le corps cyané ainsi produit par l'eau alcalinisée on acidulée (p. 194).

Dans la série aromatique il suffit souvent de faire réagir l'oxychlorure de carbone sur les hydrocarbures mêlés ou non de chlorure d'aluminium :

$$C^{14}H^{10} + COCl^2 = C^{14}H^9\text{-}COCl + HCl$$
Anthracène. Chlorure anthracénocarboxylique.

Le chlorure acide est ensuite décomposé par l'eau (V. p. 488 et 497).
On peut quelquefois recourir à l'action de $CO^2$ sur les hydrocarbures ou les phénols mélangés de sodium ou fondus avec la soude en plaques.

XXVIII. **Substituer $CO^2H + OH$ à O.** — Cette substitution réussit bien à l'oxygène du CO caractéristique des acétones et des aldéhydes. On unit d'abord ces corps à CAzH, puis l'on traite la cyanhydrine ainsi formée par les acides ou les alcalis étendus (p. 233 et 270. Voir aussi p. 497 une variante : *synthèse de l'acide atropique*).

XXIX. **Substituer $CO^2H$ à CAz.** — Mêmes conditions et mêmes exemples que dans le cas précédent.

XXX. **Substituer $CO^2H$ à $CH^3$; $C^2H^5$**; etc. — L'oxydation de tous les carbures d'hydrogène acycliques ou cycliques a pour effet de substituer à chacun des groupe $CH^3$, $C^2H^5$, etc., le chaînon $CO^2H$ caractéristique des acides. Cette oxydation, difficile dans la série acyclique, est au contraire facile dans la série aromatique (Voir p. 413 et 487).

Les hydrocarbures aromatiques de l'orthosérie résistent mieux aux oxydants que ceux des deux autres.

Parmi les corps oxydants citons : le bichromate de potassium mêlé d'acide sulfurique ou l'acide chromique en solution acétique, moyens très énergiques; le permanganate de potasse en solution aqueuse froide ou bouillante, alcalisée ou non; l'acide nitrique étendu qui souvent nitre les corps aromatiques; les hypochlorites, l'oxyde de mercure ou de plomb à chaud, etc. (Voir n° XLIII).

XXXI. **Substituer $2CO^2H$ à un hydrocarbure ou à un radical bivalent.** — Le cas se présente lorsqu'on oxyde par exemple par les réactifs oxydants ci-dessus cités, la naphtaline $C^6H^4{=}C^4H^4$ ou la quinoléine $C^6H^3Az{=}C^4H^4$. Dans ces deux cas $C^4H^4$ est remplacé par $CO^2H$ (Voir p. 576).

XXXII. **Substituer COH à H.** — On peut faire cette substitution dans les phénols et les acides phénoliques en les traitant par le chloroforme en présence de potasse (p. 475, 5°). On peut aussi réagir sur eux par l'acide oxalique mêlé d'acide sulfurique; mais dans ce cas il se fait le plus souvent un départ de $H^2O$ et il reste un anhydride (Voir p. 454, 1° et 2°).

On peut arriver à substituer COH à H en substituant d'abord COCl à H par l'oxychlorure de carbone, puis faisant agir l'hydrogène naissant sur le chlorure acide ainsi produit (Voir XLIV).

XXXIII. **Substituer COH à $CH^3$.** — On substitue d'abord Cl ou $AzO^2$ dans le chaînon $CH^3$ et l'on fait bouillir l'éther ainsi formé avec le nitrate de cuivre ou de plomb, ou même avec la litharge. L'on a :

$$2C^6H^5 \cdot CH^2Cl + 2PbO = 2C^6H^5 \cdot CHO + PbCl^2 + H^2O.$$

XXXIV. **Substituer $(CH)'''$ à 3H.** — En présence du chlorure d'aluminium on peut, au moyen du chloroforme, substituer CH à 3 atomes H empruntés à trois molécules d'un hydrocarbure aromatique. C'est ainsi qu'on obtient le triphénylméthane $CH(C^6H^5)^3$ :

$$3C^6H^6 + CHCl^3 = 3HCl + CH(C^6H^5)^3.$$

XXXV. **Substituer $-C\equiv Az$ à H.** — Dans la série grasse on substitue d'abord Cl ou Br à H, puis on fait agir le cyanure de potassium en solution alcoolique qu'on laisse tomber goutte à goutte et à 100° sur le composé ainsi substitué. La réaction est souvent délicate. Dans la série aromatique, l'on sulfone au préalable le corps à transformer en faisant agir sur lui $SO^4H^2$ (n° XXVI), puis l'on chauffe cet acide sulfoné avec du cyanure de potassium. L'on peut encore faire réagir sur le corps que l'on veut cyaner le chlorure de cyanogène en présence du chlorure d'alumiinum :

$$C^6H^6 + CAzCl = HCl + C^6H^5-CAz.$$

XXXVI. **Substituer $C''=Az-$ à H.** — De cette substitution résultent les carbylamines. On y arrive dans la série grasse et aromatique en substituant d'abord I à H, puis faisant agir le cyanure d'argent sur l'iodure ainsi formé (p. 368). Dans la série aromatique, l'on peut substituer d'abord $AzH^2$ à H (Voir n° XVI), puis, sur l'amine ainsi formée, faire agir le chloroforme en présence de potasse :

$$C^6H^5-AzH^2 + CHCl^3 + 3KOH = 3H^2O + 3KCl + C^6H^5-Az=\dot{C}.$$

XXXVII. **Substituer $-C\equiv Az$ à $CO^2H$.** — On fait le sel ammoniacal de l'acide à transformer en nitrile et on le déshydrate par la chaleur seule ou par l'acide phosphorique :

$$C^6H^5 \cdot CO^2AzH^4 = 2H^2O + C^6H^5-CAz.$$

XXXVIII. **Substituer $CH^3$; $C^2H^5$; $C^6H^5$ à H.** — 1° *Dans les hydrocarbures.* Dans la série grasse ou aromatique on substitue d'abord I à H dans les deux membres à souder, puis on enlève l'iode à chaud, avec le sodium :

$$C^2H^5I + CH^3I + Na^2 = 2NaI + C^2H^5\text{-}CH^3$$

ou bien :

$$C^6H^5Cl + CH^3I + Na^2 = NaCl + NaI + C^6H^5\text{-}CH^3$$

On arrive au même résultat, mais spécialement dans la série aromatique, en faisant agir les hydrocarbures chlorés sur les hydrocarbures cycliques en présence du chlorure d'aluminium :

$$C^6H^6 + CH^3Cl = HCl + C^6H^5\text{-}CH^3.$$

2° *Dans les ammoniaques composées*, on substitue $CH^3$ ou $C^2H^5$ à H en laissant au contact de ces ammoniaques, à froid ou à chaud, les éthers iodhydriques, chlorhydriques ou nitriques correspondants :

$$C^2H^5\text{-}AzH^2 + CH^3Cl = C^2H^5\text{-}AzH(CH^3), HCl.$$

Ou bien en chauffant les chlorhydrates de ces bases avec un excès de la base même :

$$C^6H^5\text{-}AzH^2 + C^6H^5\text{-}AzH^2, HCl = (C^6H^5)^2{=}AzH + AzH^4Cl.$$

Dans les amines pyridiques on introduit facilement $CH^3$ ou $C^2H^5$ dans l'unique radical trivalent de ces bases en les soumettant à chaud à l'action des iodures alcooliques des radicaux à substituer (Voir p. 565).

L'on peut, dans quelques cas, préparer le dérivé plombique ou argentique de la substance où l'on veut faire la substitution et le traiter ensuite par les iodures alcooliques. C'est ainsi qu'on est passé de la xanthine à la diméthylxanthine ou théobromine (p. 611).

XXXIX. **Substituer $CH^3$ ou $C^2H^5$ à OH.** — Dans les acides, on substitue d'abord Cl à l'oxhydrile (Voir XIII); l'on fait ensuite réagir sur ces chlorures acides les radicaux organo-métalliques. L'on a :

$$2\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ CO\text{-}Cl\end{array} + (C^2H^5)^2Zn = 2\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ CO\text{-}C^2H^5\end{array} + ZnCl^2.$$

L'on peut encore préparer le sel de calcium correspondant, et le chauffer de façon à lui enlever du carbonate calcique :

$$\begin{array}{l}CH^3\text{-}CO\text{-}O\\ CH^3\text{-}CO\text{-}O\end{array}\!\!>\!Ca = CaCO^3 + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

Acétate de Ca. — Carbonate de Ca. — Acétone.

XL. **Substituer $2CH^3$ ou $2C^6H^5$ à O.** — En présence de l'acide sulfurique, beaucoup d'hydrocarbures jouissent de la propriété de s'unir aux aldéhydes et aux acétones par perte de $H^2O$ (Voir des exemples p. 182, 1° et 2°).

XLI. **Substituer $CH^3$ à $CO^2H$ ou COH.** — L'on peut, par réduction avec l'acide iodhydrique, ou par distillation avec un acétate alcalin, remplacer quelquefois $CO^2H$ ou COH par $CH^3$. Ainsi :

$$C^6H^5\text{-}CO^2K + CH^3\text{-}CO^2K = C^6H^5(CH^3) + CO^3K^2 + CO.$$

Benzoate de K. — Acétate de K. — Toluène. — Carbonate de K.

### B. — TRANSFORMATIONS PAR ADDITION SIMPLE

XLII. **Ajouter Cl, Br, I.** — Les hydrocarbures, alcools, bases, acides non saturés, gras ou aromatiques, se combinent directement au chlore et au brome. Ils absorbent successivement, suivant leur degré de saturation, $Cl^2$, $Cl^4$, etc. (Voir p. 101, *Éthylène*; p. 107, *Acétylène*; p. 635, *Hydrocarbures cycliques*; p. 496, *Acide cinnamique*; p. 585 et suivantes, *Union directe de l'iode aux alcaloïdes naturels*.)

XLIII. **Ajouter O ou S.** — Dans quelques cas les corps non saturés s'oxydent directement à l'air, avec ou sans la présence des corps poreux (*Oxydation de l'aldéhyde*, p. 152); avec ou sans l'action des ferments spéciaux (*Fabrication du vinaigre*, p. 165); avec ou sans élévation de température (*Oxydation des carbylamines à l'air*, p. 370). Ces corps se sulfurent généralement en présence de soufre, à froid ou à chaud.

D'autres fois, on se sert comme sources directes d'oxygène des oxydes d'argent ou de mercure, du bioxyde de plomb, du minium, du bioxyde de baryum, de l'acide arsénique, etc., qui se réduisent; de l'ozone, de l'eau oxygénée et des divers oxydants indiqués au n° XXX.

L'on peut encore oxyder au moyen du chlore en solution dans l'eau (cas de l'*acide gluconique*, p. 282).

D'autres fois, par une voie plus indirecte encore, on ajoute $Br^2$ au corps non saturé et l'on traite ce bromure par l'oxyde de sodium ou d'argent qui remplace $Br^2$ par O (*Oxyde d'éthylène*, p. 223).

Au contact du chlorure d'aluminium, les hydrocarbures benzéniques absorbent directement l'oxygène ou le soufre et donnent des phénols ou des sulfhydrates phénoliques.

Quelquefois on arrive à oxyder le corps en substituant OH à H par l'intermédiaire du composé sulfoné (Voir n° XIV).

XLIV. **Ajouter $H^2$, $H^4$.** — L'hydrogène naissant (n° XVIII) s'ajoute aisément aux acétones aldéhydes, quinones (Voir p. 457), aux nitriles (p. 363), aux hydrocarbures et acides aromatiques non saturés (p. 632 et suivantes), aux corps azoïques (p. 546), aux bases pyridiques (p. 567 et 590). Les plus puissants moyens d'hydrogénation sont : l'effluve en présence de l'hydrogène; l'hydrogène naissant au pôle négatif de la pile; l'amalgame sodique; le sodium en présence de l'alcool absolu (Voir p. 650, haut); le zinc en poudre; les hydrosulfites alcalins ou alcalino-terreux; mais surtout l'acide iodhydrique saturé à froid et en grand excès (60 à 80 fois le poids de la matière), agissant à la température de 275° sur les divers corps organiques qu'il sature d'hydrogène tandis que son iode est mis en liberté.

Dans ce dernier cas, si le corps est oxygéné, il y a remplacement de tout l'oxygène par une dose équivalente d'hydrogène.

L'hydrogénation peut être suivie de polymérisation. Tel est le cas des acétones (Voir p. 186, *Pinacone*).

XLV. **Ajouter HCl; HBr; HI.** — Cette union se fait aisément à tous les hydrocarbures gras non saturés (p. 101). Dans les hydrocarbures éthyléniques, ceux qui contiennent un atome de carbone C lié directement à trois autres, tels que le butylène $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>C{=}CH^2$, s'unissent facilement à l'acide chlorhydrique, de telle façon que le chlore se fixant sur cet atome C central, il en dérive l'éther d'un carbinol : $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CCl{-}CH^3$.

On a vu, p. 641 et 645, comment HCl se fixe sur les hydrocarbures terpéniques.

HBr et HI s'unissent facilement aux acides non saturés, aux acétones et en général aux corps incomplets.

XLVI. **Ajouter $H^2O$.** — L'eau se fixe directement sur toutes les bases et acides anhydres (*Hydratation de l'oxyde d'éthylène ; de l'acide acétique anhydre*, p. 168). Elle s'unit assez difficilement aux oxydes analogues à l'éther $C^2H^5{-}O{-}C^2H^5$. Mais, en réalité, ce sont là des hydratations *suivies de dédoublements* sur lesquelles nous reviendrons (n° LVIII).

L'eau se fixe aussi directement et à froid sur les aldéhydes et les acétones dont les réactions au sein de l'eau ne sauraient être différemment expliquées (Voir p. 181). Ces derniers hydrates sont des sortes de glycols fort instables à deux oxhydriles unis au même carbone.

L'eau s'unit encore, soit directement, soit indirectement en les faisant passer d'abord à l'état de chlorhydrates, aux carbures terpéniques (Voir p. 646 et 647).

XLVII. **Ajouter $CO^2$.** — Dans la série grasse on y arrive quelquefois en substituant d'abord Na à H dans les hydrocarbures, et traitant ensuite le produit par l'acide carbonique sec :

$$CH^3Na + CO^2 = CH^3{-}CO^2Na.$$

Ou bien on se sert de la méthode indirecte, qui consiste à substituer Br à H, puis CAz à Br (XXXV), enfin $CO^2H$ à CAz (XXIX). Quoique très indirecte, cette seconde méthode est précieuse, parce qu'elle est applicable à tous les corps cycliques ou acycliques, quelle que soit leur fonction (p. 488).

Dans la série aromatique en particulier, l'on peut recourir à l'action de $CO^2$ en présence du sodium sur les hydrocarbures préalablement bromés (Voir p. 489-6°), ou bien à celle du chlorure de carbone sur les hydrocarbures en présence du chlorure d'aluminium (Voir p. 486-4°). S'il s'agit des phénols, on p[illegible]dre au préalable avec la potasse et faire pass[illegible]ite d[illegible] courant d'acide carbonique sec qui s'abs[illegible]

XLVIII. **Ajouter $SO^2$.** — En présence du chlorure d'aluminium, ce radical s'ajoute aux corps aromatiques; ainsi l'on obtient avec la benzine l'acide phénylsulfinique,

$$C^6H^6 + SO^2 = C^6H^5\text{-}SO^2H.$$

XLIX. **Ajouter $H\text{-}C \equiv Az$.** — L'acide cyanhydrique s'unit aux amines en se comportant avec elles comme un acide; aux aldéhydes et aux acétones *à froid* en se conduisant dans ce second cas à la façon de l'ammoniaque (p. 182 et 479). Il peut s'unir, au rouge naissant, à certains hydrocarbures non saturés. C'est ainsi que chauffé avec l'acétylène il donne la pyridine (p. 564).

L. **Ajouter $AzH^3$.** — L'ammoniaque se combine aux mêmes corps que le formonitrile (n° XLIX). Il faut en excepter toutefois les amines, sur lesquelles elle ne saurait se fixer.

En s'unissant à chaud aux bromures et iodures alcooliques ou aux oxydes qui leur correspondent, l'ammoniaque donne naissance aux sels des monamines, diamines, etc. (Voir p. 330, 331, 334). Elle donne, avec les carbimides, des urées composées :

$$\underset{\text{Pseudocyanate d'éthyle.}}{CO{=}Az\text{-}C^2H^5} + AzH^3 = \underset{\text{Éthylurée.}}{CO\begin{cases}AzH^2\\AzH\text{-}C^2H^5\end{cases}}$$

L'ammoniaque s'unit facilement aux aldéhydes, acétones et quinones aromatiques (p. 476 et 457).

### C. — TRANSFORMATIONS PAR SOUSTRACTION SIMPLE

LI. **Soustraire $H^2$; $H^4$;** etc. — Dans certains cas, la soustraction de l'hydrogène se fait aisément par oxydation directe. Les alcools primaires ou secondaires passent ainsi à l'état d'aldéhydes ou d'acétones.

On peut se servir de l'oxygène naissant (p. 133) et des divers procédés d'oxydation déjà indiqués (n$^{os}$ XXX et XLIII); ou bien recourir à l'oxydation par PbO, CuO, HgO secs ou humides, à froid ou à chaud, quelquefois au rouge naissant (p. 569). On peut aussi oxyder par $SO^4H^2$; c'est par ce dernier moyen qu'on a transformé la pipéridine en pyridine (p. 569). On peut se servir enfin de l'action oxydante du ferricyanure de potassium.

Mais la déshydrogénation se fait souvent par voie indirecte. On brome l'hydrocarbure ou l'acide d'où l'on veut soustraire $H^2$, puis on le soumet à la potasse alcoolique qui enlève 2HBr. C'est ainsi qu'on obtient l'acétylène avec l'éthylène (p. 104); le styrolène $C^8H^8$ avec l'éthylbenzine $C^8H^{10}$ (p. 417); l'acide phénylpropiolique $C^6H^5\text{-}C{\equiv}CO^2H$ avec l'acide cinnamique $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H$.

On a pu quelquefois soustraire l'hydrogène en chauffant la substance avec du zinc en poudre (Voir p. 590 la *Production de la congrine*).

LII. **Soustraire O et $O^2$.** — On se sert dans ce but des agents réducteurs (nos XVIII, XLI et XLIV), quelquefois de la distillation avec les formiates ou l'acide formique très concentré (Voir p. 195). Dans ces cas, il peut y avoir déshydratation simultanée. Exemple :

$$\underset{\text{Érythrite.}}{C^4H^{10}O^4} + \underset{\text{Acide formique.}}{CHO{\cdot}OH} = CO^2 + 3H^2O + \underset{\text{Hydrofurfurane.}}{C^4H^6O}$$

LIII. **Soustraire $H^2O$.** — L'action de la chaleur déshydrate généralement les corps contenant des hydroxyles ou même une proportion centésimale notable d'oxygène et d'hydrogène. C'est ainsi qu'on obtient l'acétonitrile par simple distillation répétée de l'acétate d'ammoniaque ou de l'acétamide (p. 361), et l'anhydride phtalique en chauffant l'acide phtalique. L'on peut aider à cette déshydratation par le chlorure de zinc (p. 103 et 600) ; par l'acide phosphorique (p. 361) ; par le bisulfite de potasse (p. 210) ; par l'acide sulfurique (p. 99, *Éthylène*) ; par l'acide chlorhydrique sec (p. 277, *Mannitane*, et 598, *Apomorphine*). Un procédé indirect consiste à traiter les alcools par exemple, par HCl ou HBr, puis l'éther ainsi formé, par une base qui laisse l'anhydride correspondant. Par exemple, on a préparé le glycide grâce à l'action de la baryte anhydre sur la monochlorhydrine glycérique (Voir p. 248).

LIV. **Soustraire $CO^2$.** — L'action de la chaleur suffit quelquefois pour soustraire $CO^2$, surtout si ce groupe fait partie d'un carboxyle. C'est ainsi qu'on transforme la leucine en amylamine :

$$\underset{\text{Leucine.}}{C^5H^{10}{\cdot}AzH^2{-}CO^2} = CO^2 + \underset{\text{Amylamine.}}{C^5H^{11}{\cdot}AzH^2}.$$

Il en est de même de la destruction pyrogénée de l'acide tartrique qui, perdant d'abord $H^2O$ pour former l'acide anhydre, donne ensuite de l'acide pyruvique en dégageant à chaud $CO^2$ de ce dernier corps.

Il y a quelquefois avantage à chauffer l'acide avec un excès de bisulfite de potassium. C'est ainsi qu'on transforme plus facilement ce même acide tartrique en acide pyruvique.

Généralement on réussit bien à enlever $CO^2$ en chauffant le sel alcalin ou calcaire, seul ou mêlé d'un excès de chaux. On prépare aisément par cette voie la benzine avec l'acide benzoïque ou l'acide phtalique (p. 500), le styrolène avec l'acide cinnamique (p. 416), les bases pyridiques avec les acides carbopyridiques (p. 569).

Le chauffage avec la glycérine réussit quelquefois à soustraire $CO^2$ (Voir p. 236, la *transformation de l'acide oxalique en acide formique* par perte de $CO^2$).

LV. **Soustraire $AzH^3$ ou $AzH^2 \cdot CH^3$.** — La soustraction directe de $AzH^3$ à un corps qui ne le contient pas sous forme de sel ammoniacal est le plus souvent suivie de complication moléculaire. C'est ainsi que l'urée se transforme en biuret (p. 354). Nous reviendrons à ce mécanisme au n° LXIV. On peut soustraire $AzH^3$; $AzH^2 \cdot CH^3$; $AzH(CH^3)^2$ aux amines tertiaires ou secondaires lorsqu'on soumet leurs sels à l'action de la chaleur (p. 77). L'on a par exemple :

$$Az(CH^3)^3HCl \quad + \quad CH^3Cl + AzH^2(CH^3).$$

LVI. **Soustraire $AzH^3 + H^2O$.** — La distillation sèche des aldéhyde-ammoniaques et des acétone-ammoniaques donne des aldéhydines et acétonamines par déshydratation avec perte simultanée de $AzH^3$ (p. 568).

### D. — TRANSFORMATIONS PAR DÉDOUBLEMENTS MOLÉCULAIRES

LVII. **Dédoubler par la chaleur.** — Les corps peuvent se dédoubler par la chaleur; l'on vient d'en voir quelques exemples à propos des transformations soustractives (n$^{os}$ LIII et LIV). Ces dédoublements peuvent se faire quelquefois au sein de l'eau : ainsi la narcotine se change à 100° en méconine et cotarnine (p. 601).

LVIII. **Dédoubler par hydratation.** — C'est la grande méthode générale qui permet de dédoubler régulièrement les corps organiques. On y arrive : 1° en chauffant directement ces corps avec de l'eau comme lorsqu'il s'agit de saponifier les éthers ou d'hydrater les anhydrides (Voir n° XLVI) ; 2° en faisant agir à la fois l'eau et les acides, ou l'eau et les bases généralement avec l'aide de la chaleur : on dédouble ainsi l'atropine en acide tropique et tropine (p. 625) ; la théobromine en méthylamine, acide formique et sarcosine (p. 612) ; les glucosides en glucose et en divers autres termes variables (Voir p. 474, *Transformation de la salicine en saligénine et glucose*) ; 3° par certains ferments (Voir l'action de l'*émulsine* sur l'*amygdaline*, p. 478, et sur la *salicine*, p. 474).

LIX. **Dédoubler par les ferments, sans hydratation.** — Un exemple nous en est fourni par le myronate de potasse que la myrosine change en glucose, sulfocyanate d'allyle et bisulfate potassique (p. 209).

LX. **Dédoubler par HCl, HBr, sans hydratation.** — Les corps organiques qui contiennent le méthoxyle, l'éthoxyle, tels que l'anisol, la vanilline, la quinine, la codéine, etc., traités par HCl, perdent du chlorure de méthyle ou d'éthyle et donnent un reste plus simple où H remplace $CH^3$, $C^2H^5$. Cette transformation est une véritable saponification.

LXI. **Dédoubler par oxydation.** — L'oxydation, en dédoublant souvent les corps en composés plus simples, permet de déterminer leur constitution. C'est ainsi qu'on a vu l'oxydation des hydrocarbures

cycliques à chaînes latérales renseigner, par la nature des produits de dédoublement résultant de cette oxydation, sur le nombre de ces chaînes et sur leur composition (Voir p. 413).

La méconine qui possède 22 atomes de carbone se transforme par oxydation simple en cotarnine et acide opianique : la cotarnine contient 12, l'acide opianique 10 des 22 atomes de carbone de la méconine (Voir p. 601).

### E. — TRANSFORMATIONS PAR SOUSTRACTIONS ACCOMPAGNÉES DE COMPLICATIONS MOLÉCULAIRES

LXII. **Compliquer par déshydratation.** — C'est la grande méthode à laquelle on a généralement recours pour compliquer les corps et associer les divers radicaux qui entrent dans deux ou plusieurs molécules séparées. C'est ainsi qu'on obtient les sels, les éthers, les amines, les phtaléines le tannin, etc. Cette déshydratation se produit sous l'influence des acides, des bases et des sels avides d'eau, en un mot des déshydratants les plus divers (Voir p. 41). Nous pouvons en citer quelques exemples :

Les aldéhydes se déshydratent quand on les chauffe et donnent les aldanes ou les aldols (p. 183, 480). Quelquefois même cette déshydratation peut donner des bases : c'est ainsi que l'aldéhyde orthamidobenzoïque chauffé en présence d'aldéhyde acétique et d'acide sulfurique a servi à faire la synthèse de la quinoléine (p. 574). Mêmes réactions avec les acétones (p. 187). On peut encore par le mécanisme de la déshydratation unir les aldéhydes aux phénols (p. 476, 5°) ; les phénols aux anhydrides que donnent les acides aromatiques orthodérivés. (*Synthèse de l'alizarine par l'anhydride phtalique et la pyrocatéchine* (p. 445). — *Synthèse de l'oxyanthraquinone* (p. 462), *de la fluorescéine* (p. 503); les phénols aux acides ordinaires (*Synthèse de la résacétophénone*, p. 416) et même, en présence de l'acide sulfurique, les unir aux hydrocarbures aromatiques (Voir, p. 182, la formation du *diphényléthylidène*).

Les acides en se combinant aux ammoniaques composées forment des sels qui peuvent perdre de l'eau et donner une amine-amide. Ainsi se forme la phénylacétamide. Par la déshydratation simultanée des amides et de la glycérine au moyen de l'acide sulfurique se produisent presque semblablement les bases pyridiques dans le procédé de Skraup.

Enfin citons, dans un tout autre ordre de complications moléculaires, la déshydratation des corps nitrosés en présence des amines, hydratation qui donne naissance aux corps azoïques (p. 548).

LXIII. **Compliquer par soustraction de HCl, ou HBr.** — On peut, par soustraction de HCl ou HBr, unir un hydrocarbure chloré ou bromé, un chlorure acide, etc... à un hydrocarbure. Ainsi l'on obtient le toluène avec la benzine bromée et le gaz des marais, en présence de $Al^2Cl^6$ ; la

méthylphénylkétone avec le chlorure d'acétyle et la benzine; ou encore l'anthraquinone avec la benzine et le chlorure de phtatyle, en présence du zinc (p. 462).

LXIV. **Compliquer par perte simultanée de $H^2O$ et $AzH^3$.** — Des exemples nous en sont fournis par les aldéhydates ou les acétonates d'ammoniaque qui, lorsqu'on les chauffe, perdent $H^2O$ et $AzH^3$, et donnent des aldéhydines et acétonamines, bases complexes généralement cycliques (Voir p. 157).

LXV. **Compliquer par soustraction de $H^2$.** — L'on peut, grâce à la chaleur, soustraire $H^2$ aux hydrocarbures et arriver ainsi à les compliquer (Voir *Action de la chaleur sur l'éthylène et la benzine*, p. 377 et 378). On atteint souvent le même résultat par voie d'oxydation. C'est ainsi, que la benzine passant sur PbO au rouge naissant, donne du diphényle:

$$(C^6H^5 \cdot H)^2 + O = H^2O + (C^6H^5)^2.$$

La deshydrogénation et la déshydratation simultanées de l'acroléine-aniline donnent de la quinoléine (Voir p. 574).

La deshydrogénation de la phénylamine et d'autres amines s'accompagne souvent de la formation de composés azoïques.

LXVI. **Compliquer par soustraction de O.** — La réduction partielle des corps nitrés donne naissance aux corps azoïques (p. 549).

### F. — TRANSFORMATIONS PAR ISOMÉRIE ET POLYMÉRIE

Ces transformations que l'action de la chaleur, du temps et des réactifs fait subir aux corps les plus divers, sont caractérisées par le changement de leurs propriétés physiques ou chimiques, avec ou sans variations de leurs poids moléculaires, mais avec conservation de leurs composition centésimale qui reste constante. Il serait beaucoup trop long de présenter ici le tableau des circonstances qui transforment ainsi des corps en polymères ou isomères. Nous nous bornons à renvoyer à la page 118 de ce volume; à rappeler la polymérisation d'une foule de corps non saturés, tels que les aldéhydes et les hydrocarbures acétyléniques : en particulier la polymérisation de l'acétylène et sa transformation en benzine sous l'influence de la chaleur (p. 377), la production des terpènes par l'isoprène et le valérylène (p. 638) et, réciproquement, la formation de ces deux hydrocarbures lorsqu'on chauffe l'essence de térébenthine au rouge naissant; la polymérisation des bases pyridiques sous l'influence du sodium (p. 568); enfin la transmission du pouvoir rotatoire aux corps artificiels de synthèse totale (p. 266 et 590).

## CONCLUSION

Les réactions et mécanismes par lesquels on transforme les corps organiques viennent d'être très brièvement exposés. Ils constituent l'une des parties les plus précieuses et les plus modernes de nos connaissances chimiques, et l'on peut dire qu'ils mériteraient les développements d'un traité spécial; mais nous avons pensé qu'il serait déjà fort utile d'en avoir ici donné, en finissant, cette simple et rapide esquisse.

Contrairement à l'idée qu'on s'en était faite autrefois, les espèces chimiques, et en particulier les substances organiques, ne sont pas douées de fonctions uniques et comme exclusives, mais possèdent le plus souvent des aptitudes multiples, des fonctions diverses et quelquefois contradictoires en apparence.

Les travaux de notre époque ont montré que ces aptitudes dépendent de la structure de la molécule, et même qu'elles sont attachées à certaines associations atomiques invariables et caractéristiques. Sans doute l'ensemble de la molécule contribue à chacune de ses propriétés générales et leur imprime comme une résultante, une tendance, pour ainsi dire personnelle, mais c'est dans ces agrégations spécifiques que nous avons nommées *carboxyle*, *hydroxyle*, *métoxyle*, *carbonyle*, *nitrosyle*, *amidogène*, etc., et dans leur mode d'association avec le reste de l'édifice moléculaire que résident les réactions qui traduisent au dehors la structure spéciale de ces radicaux, réactions et structures qui nous font classer ces corps parmi les alcools, les éthers, les acides, les aldéhydes, les acétones, les corps nitrés, les amines, etc... C'est dans ces divers radicaux qu'est, pour ainsi dire, le siège de chacune de ces fonctions caractéristiques et spécifiques *qui ne s'excluent ni se confondent*, de telle sorte qu'un même corps puisse être doué, comme la leucine, à la fois de deux fonctions contraires, amine par un côté, acide par l'autre. Ces agrégations spécifiques sont donc les véritables organes moléculaires de ces fonctions.

Le chimiste ne saurait créer la matière, mais, empruntant ses éléments au règne minéral, il les associe suivant les méthodes générales de la *synthèse chimique*. Elles lui fournissent aujourd'hui les substances organiques les plus variées et les plus complexes. Il construit le corps qui se rapproche le plus de la conception qu'il veut réaliser; il le modifie ensuite et le transforme à son gré, en lui ajoutant peu à peu ces organes ou *radicaux* qui confèreront à sa création les aptitudes qu'il veut lui imprimer. Nous avons (p. 42 de ce volume) indiqué quelques-unes des méthodes par lesquelles on peut s'élever du carbone minéral, de l'eau et de l'ammoniaque jusqu'aux molécules organiques les plus

compliquées. Nous venons, dans cette dernière leçon, de montrer comment ces molécules peuvent être ensuite transformées, modelées, pour ainsi dire, par substitutions, additions, soustractions, dédoublements, polymérisation, etc., et finalement douées des organes que nous énumérions plus haut, et par conséquent des fonctions qui en résultent. Nous avons donné, page 59 et suivantes, quelques renseignements sur les agrégations atomiques qui caractérisent et déterminent chacune des principales fonctions organiques.

Ainsi complètement constitué de la main de celui qui l'avait conçu, l'édifice moléculaire peut dès lors recevoir sous forme de chaleur, d'électricité, de lumière, etc..., l'*énergie* mécanique que lui transmettent sous toutes ses formes les corps extérieurs. Suivant les lois qui président à la conservation et aux changements d'état des forces, au sein de chacun de ces organes dont l'a doué le chimiste, la molécule nouvelle modifie cette énergie et la transforme en réactions indépendantes caractéristiques de la structure de chacune des agrégations spécifiques qui la composent, à peu près comme un être qui possède la vie transforme différemment dans chacun de ses organes l'énergie mécanique, calorifique ou électrique que lui fournissent sans cesse ses modifications internes ou le monde extérieur.

---

15537. — Imprimerie Générale A. Lahure, 9, rue de Fleurus, à Paris.

**DRAGENDORFF**, professeur à l'Université de Dorpat. — **Manuel de Toxicologie**, deuxième édition française, revue par l'auteur et très augmentée, traduite de l'allemand par le Dr L. Gautier. 1886. 1 vol. in-18 de XX-745 pages avec gravures dans le texte. . . . . . . . . 7 fr. 50.

Extrait de la table des matières : I. Règles générales pour la recherche chimico-légale des poisons. — II. Essais préliminaires. Recherche de chaque poison en particulier. — Chapitre I. Poisons qui peuvent être séparés par distillation de l'objet soumis à l'essai. *A*. Corps qui doivent être distillés d'un liquide alcalin (ammoniaques et amines). *B*. Corps volatils qui doivent être distillés d'un mélange acidifié. *C*. Poisons du groupe des métalloïdes halogènes. *D*. Empoisonnement par le phosphore. — Chapitre II. Alcaloïdes et poisons organiques qui peuvent être isolés par agitation avec un dissolvant. Propriétés caractéristiques des principaux alcaloïdes. Propriétés caractéristiques des principaux poisons non alcaloïdiques. — Chapitre III. Poisons de la classe des métaux proprement dits. Réactions caractéristiques de chaque poison en particulier. — Chapitre IV. Poisons appartenant à la classe des métaux alcalins et alcalino-terreux. — Chapitre V. Acides.

Un manuel de toxicologie doit répondre à deux indications différentes : il doit être à la fois un ouvrage d'études et un *vade mecum* de laboratoire. Comme ouvrage d'études, le livre de M. Dragendorff se recommande autant par la clarté et la méthode rigoureuse qui ont présidé à l'exposition, que par le choix heureux des réactions et des caractères réellement importants.

Au point de vue pratique, ce manuel présente des qualités exceptionnelles. Les réactions sont décrites avec une minutie dont on ne reconnaîtra la précieuse utilité que dans le laboratoire. Nous ne possédons aucun ouvrage qui expose avec autant de détails la manière dont les alcaloïdes se comportent avec les réactifs de coloration ou de séparation, et l'on sait quelle importance cette étude a acquise dans ces derniers temps.

**GAUTIER (Dr L.). — Guide pratique pour l'analyse chimique de l'urine, des sédiments et des calculs urinaires**, 1887. 1 vol. in-18 de XII-248 pages avec 90 gravures dans le texte. . . . . . . 3 fr. 50.

Ce livre est un simple *Guide pratique*, dans lequel l'auteur n'a admis que les indications strictement nécessaires sur les *propriétés générales* de l'urine, aussi bien à l'état normal qu'à l'état pathologique, et sur les *éléments normaux* et *pathologiques* que ce liquide tient en dissolution ou qui peuvent s'y trouver à l'état insoluble (*sédiments*) ; de même, en ce qui concerne les méthodes de dosage, on n'a décrit que les plus exactes, et pour quelques cas particuliers, M. Gautier a même indiqué des procédés qui, bien que moins rigoureux, se distinguent par leur facilité et leur rapidité d'exécution, et permettent, par suite, de se rendre compte au lit du malade même des variations quantitatives journalières de certains éléments.

**HOPPE SEYLER. — Traité d'Analyse chimique appliquée à la physiologie et à la pathologie. Guide pratique pour les recherches cliniques**, traduit de l'allemand sur la 4e édition. 1 vol. grand in-8°, avec gravures dans le texte. . . . . . . . . . . . . . . . . 10 fr.

Méthodes de recherches : — réactifs ; composés inorganiques et organiques ; — acides ; — alcools ; corps gras ; — matières sucrées et amylacées ; matières colorantes de la bile ; — substances albuminoïdes protéides ; — éléments muqueux ; — ferments ; — Analyse de l'urine, du sang, des sérosités ; analyse des sécrétions, analyse du lait, analyse des organes et des tissus ; — recherches médico-légales, etc.



Gautier, A.
Cours de chimie.
324669
DATE
NAME
DATE
3/30/28
5/26/32
324669

